MIKROCHEMIE

VEREINIGT MIT

MIKROCHIMICA ACTA

SCHRIFTLEITUNG:

A. A. BENEDETTI-PICHLER
NEW YORK

F. SCHNEIDER
NEW YORK

M. K. ZACHERL
WIEN

BAND XXXIII, VIERTES (SCHLUSS-) HEFT
MIT 39 TEXTABBILDUNGEN
ABGESCHLOSSEN AM 21. APRIL 1948

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1948

Mikrochem.

Die Zeitschrift

„Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta"

erscheint zwanglos in Heften, die in kurzer Folge zur Ausgabe gelangen. Diese Hefte werden zu Bänden von 20—25 Bogen vereinigt. Der Preis eines Heftes richtet sich nach seinem Umfang und nach den entstandenen Herstellungskosten. Für Lieferungen in das Ausland gelten Auslandspreise.

In der Regel können Originalarbeiten (in deutscher, englischer oder französischer Sprache) nur Aufnahme finden, wenn sie nicht mehr als einen Druckbogen umfassen. Sie werden mit dem Datum des Eingangs versehen und der Reihe nach veröffentlicht, sofern die Verfasser die Korrekturen rechtzeitig erledigen.

Die für die Zeitschrift bestimmten Manuskripte sind zu senden

an die Schriftleitung der „Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta"
(Springer-Verlag), Wien I, Mölkerbastei 5.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

Die Verfasser erhalten eine *Fahnenkorrektur;* Revisionen können grundsätzlich nicht geliefert werden. Bei Beiträgen von in weit entfernten oder überseeischen Ländern wohnenden Mitarbeitern werden die Korrekturen dieser Beiträge im Interesse eines beschleunigten Erscheinens von der Schriftleitung gelesen. Wird jedoch die Übersendung von Fahnenabzügen zur Korrektur gewünscht, so muß die sich daraus ergebende spätere Veröffentlichung von dem Verfasser in Kauf genommen werden.

Die Verfasser erhalten von ihren Abhandlungen 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 125 Exemplare werden, falls rechtzeitig bei Rücksendung der Korrektur bestellt, gegen angemessene Entschädigung geliefert.

Die Manuskripte sollen in klarer Ausdrucksweise und unter Hinweglassung jedes überflüssigen Ballastes abgefaßt sein. Von Abbildungen ist sehr sparsamer Gebrauch zu machen, da sie die Drucklegung der Beiträge verzögern und auch den Preis der Zeitschrift verteuern. Die Vorlagen für Abbildungen sind auf besonderen Blättern erwünscht und können entweder in Reinzeichnungen (Beschriftung nur in Bleistift ausführen) oder in klaren verständlichen Handskizzen bestehen. Die Beschriftung und nötigenfalls die Reinzeichnung nimmt der Verlag vor.

Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5

Fernsprecher: U 26-5-60 Serie — Telegrammadresse Springerbuch Wien

XXXIII. Band — Inhaltsverzeichnis — 4. Heft

Seite

König, Otto, William R. Crowell and **A. A. Benedetti-Pichler.** Qualitative Separations on a Microscale. Analysis of the Gold Group of *A. A. Noyes* and *W. C. Bray* 281

König, Otto and **William R. Crowell.** Phenoxthin as a Reagent for the Detection of small Amounts of Palladium 298

König, Otto and **William R. Crowell.** Thioacids as Spot Test Reagents for Palladium 300

Crowell, William and **Otto König.** Hexamethylenetetramine as a Reagent for Microscopic Tests for Gold and the Platinum Metals 303

Leithe, Wolfgang. Die oxydimetrische Mikro-Nitratbestimmung neben Nitrit, sowie in Wässern und Bodenextrakten 310

Fischer, R. und **G. Karasek.** Die kritische Mischungstemperatur als Hilfsmittel zur Kennzeichnung und Bestimmung kleinster Flüssigkeitsmengen 316

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

University of California, Los Angeles, California, and Queens College of the City of New York, Flushing, N. Y.

Qualitative Separations on a Microscale. Analysis of the Gold Group of A. A. Noyes and W. C. Bray.

By

Otto König,* William R. Crowell and **A. A. Benedetti-Pichler.**

With 7 figures.

(Received July 15, 1947.)

The present paper is one of a series[1, 2, 4–11] which deals with the conversion of the qualitative scheme of *Noyes* and *Bray*[26] to the micro scale. In the meantime Miss *C. C. Miller* and *A. J. Lowe*[25] have developed a semimicro procedure for the analysis of the gold group which is the special topic of this article.

The quantities involved in our work fell, as a rule, within the limits of 10 to 100 micrograms. Commonly used semiquantitative methods for

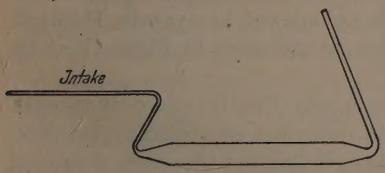


Fig. 1.

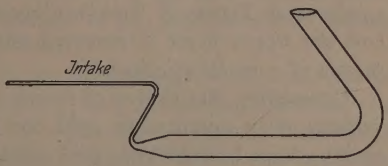


Fig. 2.

Figures 1 and 2. Capillary Pipet.

the comparison of volumes of precipitates[3, 18] were applied. While in most of the work standard micro apparatus was used, improved forms of capillary pipets and a simple type of extraction apparatus were found advantageous.

Figures 1 and 2 are diagrammatic sketches of capillary pipets. The bulb consists of 6 mm glass tubing, and it has 0,5 to 2 ml capacity. The

* Abstract from a thesis submitted to the faculty of the Graduate School of the University of California, Los Angeles, in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy.

intake tubes are drawn out into fine capillaries of about 1 mm bore and with the upper bend about 25 mm above the bulb. The diameter and length of the outlet tube is not of importance so long as its diameter is larger than that of the intake and the outlet is above the upper bend of the intake capillary.

Figures 3 to 7 inclusive are sketches showing different stages in the operation of an extraction apparatus which represents one member of a set of different sizes. The tubes are made from T tubes of various inside diameters and have a long and a short closed arm. If one has a set of such tubes, one can extract a given volume of solution with a given solvent by using that tube, the short arm of which corresponds to the volume of the solution to be extracted. The volume of the long arm is about four to five times that of the short arm in order to contain a sufficient volume

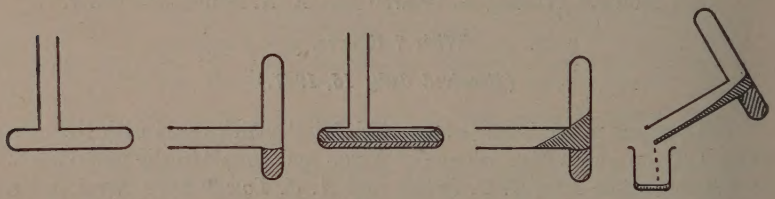


Fig. 3. Fig. 4. Fig. 5. Fig. 6. Fig. 7.

Figures 3 to 7. Extraction Tube.

of solvent. The solution to be treated is introduced into the short arm as shown in Figure 4. The solvent is added and the two liquids mixed as shown in Figure 5. The two liquids are allowed to separate, Figure 6, and the upper layer is removed either as indicated in Figure 7 or by means of a capillary pipet.

Concerning the choice of reagents it may first be stated that when working on a micro scale, gold can be extracted satisfactorily by ethyl acetate from hydrochloric acid solutions containing the other metals of the group. When attempts were made to extract mercury alone or with gold, erratic results were obtained due to the difficulty of properly adjusting the chloride concentration. This was also the experience of two previous workers on the problem[13,36]. When both gold and mercury are present, the method adopted for the separation of these two metals from each other and from the other members of the group is based on the precipitation of the gold with sodium nitrite as used by *Leidié*,[21] *Holzer* and *Zaussinger*,[19] and *Gilchrist*.[15] The mercury is precipitated in the filtrate by means of *Reinecke*'s Salt in 0,2 N hydrochloric acid. If sodium nitrite is used in this procedure, the other members of the group remain in solution as nitrite complexes. The use of potassium nitrite was avoided because of the possibility of a separation of insoluble potassium rhodo-

nitrite. *Reinecke*'s Salt, $NH_4(SCN)_4Cr(NH_3)_2$, first employed by *Mahr*[22] causes separation of $Hg[(SCN)_4Cr(NH_3)_2]_2$ which is not contaminated by the remaining metals of the group. The reagent consists of a 0,5% solution of *Reinecke*'s Salt in 0,2 molar hydrochloric acid. The introduction of chromium is not objectionable, since the excess of the reagent is readily oxidized to chromate which does not interfere with the bromate-bicarbonate hydrolysis employed for the separation of palladium, rhodium and iridium.

The hydrolytic precipitation of palladium, rhodium and iridium as oxides or hydrated oxides, and the separation of palladium from rhodium and iridium by dimethylglyoxime are carried out by a micro adaptation of the procedure of *Gilchrist* and *Wichers*[15, 16] also employed by Miss *C. C. Miller* and *A. J. Lowe* in the semimicro procedure for the analysis of the group.[25] The method of separating rhodium from iridium used in the analysis of the tellurium group[1] has not been followed. Instead of precipitating the iridium first, it was found more advantageous to bring down rhodium first either as potassium rhodonitrite in a concentrated solution of potassium nitrite or as a precipitate of unknown composition obtained with potassium ethyl xanthate in 3 N hydrochloric acid. The nitrite was used as proposed by *S. C. Ogburn, Jr.*[27, 28] A white precipitate of $K_3Rh(NO_2)_6$ is obtained while iridium remains in solution. Potassium ethyl xanthate, C_2H_5OCSSK, employed by *Wenger* and collaborators[30,31] as a group reagent, offers a method for the separation of rhodium from iridium. Rhodium is precipitated as a reddish brown, amorphous powder. The reaction apparently proceeds in successive stages involving xanthate complexes of the metal and decomposition of the xanthates into sulfides and polysulfides of unknown composition.

For the estimations of quantities by comparison of the volumes of precipitates of unknown amounts with those of known amounts, the following precipitates were used: for gold, the compound formed by gold chloride with tetraethyl ammonium chloride, which was employed by *Maynard*[23] for the separation of gold in the presence of platinum and palladium in the analysis of dental gold alloys; for mercury, palladium, rhodium, and iridium the precipitates described in the general procedure, and in addition to these, the sulfide was also used in the case of palladium; for platinum, the sulfide and the compound formed by platinic chloride with dimethylphenylbenzyl ammonium chloride, probably $[N(CH_3)_2(C_6H_5)C_6H_5CH_2]_2PtCl_6$, as prepared and used by *Maynard*, *Barber* and *Sneed*[24] for the qualitative analysis of solutions containing gold and the platinum metals.

In the testing of the finally adopted procedures, the separations were carried out with 0 to 200 γ of the metal studied in the presence of 5 to 200 γ of each of the other metals. The completeness of the separations

was tested by means of the reagents listed in Table I. With the single exception of the xanthate separation of rhodium from iridium, the extent of contamination never exceeded the limits of identification of the tests. The rhodium precipitate gave a slight test for iridium, and the centrifugate containing the iridium gave a slight test for rhodium.

Table I.

Reagents Used in Testing the Completeness of Separations.

Metal Tested for	Reagent	Limit of Identification in γ	Limiting Concentration	Interferences
Gold	Tetraethyl ammonium chloride	5	—	Platinum in large amounts
Mercury	*Reinecke*'s Salt	2,5	1 : 2000000	Gold; platinum metals unless in form of nitrite complexes
Platinum	Dimethylphenylbenzyl ammonium chloride	1	—	None
Palladium	Thioglycolic acid	0,05	1 : 100000	Rhodium after standing
	Dimethylglyoxime	1	1 : 100000	Gold
Rhodium	Hexamethylenetetramine hydrochloride (urotropine)	5	1 : 1000	Gold, platinum, palladium, iridium. Limiting proportions 1 : 10
Iridium	Hexamethylenetetramine anhydromethylene citrate (helmitol)	0,1	1 : 100000	Au, limit. prop. 1 : 50 Pt, limit. prop. 1 : 10 Pd, limit. prop. 1 : 20 Rh, limit. prop. 1 : 20—50

The thioglycolic acid test for palladium was discovered and developed by the authors. It is useful in detecting small amounts of palladium alone and in the presence of other members of the group. 1 drop of the reagent added to a drop of a solution of the metal chlorides and chloride complexes shows a yellow color which is unmistakably recognized on a spot plate, if one part of palladium is in the presence of 250 parts of either gold, platinum or iridium, or 250 parts of any mixture of these

metals. Likewise, 1 part of palladium is recognized in the presence of 25 parts of rhodium or 25 parts each of gold, platinum, iridium, and rhodium.* Hexamethylenetetramine and its salts have been used by various workers in tests for gold and the platinum metals.[12, 20, 27, 29, 32] When testing for gold or platinum, the hydrochloride of the base is used. The test for iridium with helmitol and that for rhodium with urotropine hydrochloride were discovered and developed by the authors.

The reagents listed in Table I were used for confirming the presence of mercury, palladium, rhodium and iridium. Urotropine was used to confirm gold and platinum.

The sensitivity of the gold test is indicated by the following data: Limit of identification 5γ; limiting concentration, 1 : 1000; limiting proportions Au: (Pt, Pd, Ir, Rh) = 1 : 10. The corresponding sensitivity data for the platinum test are: Limit of identification, $0{,}05\gamma$; limiting concentration, 1 : 100000; and interferences, Pt: (Au, Pd, Ir and Rh) = = 1 : 30. Finally, mention should be made of two tests which were found advantageous for the confirmation of rhodium. The first is given by dithioglycolic acid, limit of identification of 2γ, and the second by stannous chloride in 30% hydrochloric acid, limit of identification $0{,}6\gamma$ and limiting concentration 1 : 2000. None of the other metals of the group interferes with the dithioglycolic acid test, and only gold interferes with the stannous chloride test since it forms "Purple of *Cassius*".

Procedure.

In the procedure to be outlined certain operations will be repeated several times. To avoid repetition of details such operations will receive specific designations as follows. An "aqua regia-HCl" treatment will mean that the solution is evaporated one or more times with 3 drops of aqua regia followed by one or more evaporations with 1 drop of hydrochloric acid. "Evaporation with chlorate" will mean evaporation with 3 drops of hydrochloric acid to which have been added a few crystals of potassium chlorate. It will be understood that the aqua regia consists of 3 volumes of 12 molar hydrochloric acid to 1 volume of 16 molar nitric acid. Unless otherwise stated, concentrated acids are used.

"Heating in a water bath" is performed by immersion of the microcone in a boiling water bath. Evaporation or drying at 125° is made on a sand bath, and that at 140° in an electric drying oven. When solid reagents are used, the size of the particles is about 0,5 to 1 cubic millimeter.

Preparation of Samples. The procedure was tested for the most part on samples made by mixing 0,2 molar hydrochloric acid solutions of

* More complete data are given in a separate article.

mercuric chloride, chlorauric acid, chloroplatinic acid, palladium dichloride, rhodium trichloride and sodium iridic chloride. If one has to start in accordance with the scheme of *Noyes* and *Bray* with the freshly precipitated metals, they are heated for 10 to 15 minutes with 0,5 ml of 2 molar nitric acid. All of the mercury, most of the palladium, and some platinum are dissolved by this treatment. The centrifugate is evaporated to dryness and taken up with 0,2 molar hydrochloric acid. The residue is dissolved with aqua regia, evaporated to dryness, again evaporated with hydrochloric acid, taken up with 0,2 molar hydrochloric acid and the solution is then combined with the centrifugate. The total volume of the combined solutions should be about 0,3 ml. Freshly precipitated metals usually yield to the aqua regia treatment. If, however, an insoluble residue remains, it is heated with a hydrochloricnitric acid mixture in a pressure bulb as described later in a discussion of the analysis of alloys. The small amount of nitrate ions introduced into the solution by the nitrates of mercury and palladium does not interfere with the following steps of the procedure, provided that the excess nitric acid is evaporated as directed.

The Precipitation of Gold. The 0,2 molar hydrochloric acid solution of the nitrates and chlorides (0,3 ml) is "heated in a water bath". A few crystals of sodium nitrite, somewhat in excess of the amount required to precipitate the gold and convert the platinum metals to nitro complexes, are added, and the heating is continued for 10 minutes with occasional stirring. If gold is present, a turbidity appears which is easy to observe in reflected light against a black background. The solution is centrifuged; the liquid is siphoned off and the precipitate washed twice with 0,1 ml of water. The first centrifugate and the wash water are collected in another microcone.

To the cone containing the precipitated gold are added 1 drop of hydrochloric acid and 1 drop of nitric acid. The cone is "heated in a water bath", and after the reaction subsides, it is placed in a drying oven at 140° C. When the residue in the cone has become dry, the cone is cooled to room temperature, and the residue is moistened with 1 drop of hydrochloric acid to destroy nitrogen compounds. The drying at 140° C is repeated. After cooling, the residue is dissolved in one drop of water. The procedure just described should be followed even if no precipitate of gold is observed, since small amounts of metallic gold, up to 25 γ, may escape observation by being deposited as a mirror on the walls of the cone and the stirring rod.

Estimation of Gold by Precipitation with Tetraethyl Ammonium Chloride. 2 drops of a 10% aqueous solution of tetraethyl ammonium chloride are added to the gold solution. After standing for 1 hour, the yellow crystalline precipitate is collected in the cone by centrifugation and its

Table II.

General Procedure for the Qualitative Microanalysis of the Gold Group.

A 0,2 N HCl solution of nitrates, chlorides and chloro-complexes of Hg, Au, Pt, Pd, Rh and Ir. Add $NaNO_2$ and heat.

Precipitate: Au (metal). Dissolve in aqua regia, evaporate, heat residue with HCl. Take up in water, add tetraethyl ammonium chloride.

Gold chloride compound of tetraethylammonium chloride

Estimate Au.

Filtrate: Add. 0,1% solution of *Reinecke*'s Salt in 0,2 N HCl.

Precipitate: Hg — *Reinecke* compound. Estimate Hg.

Filtrate: Evaporate with aqua regia followed by HCl. Take up dry residue in water, heat, add $NaBrO_3$. Add $NaHCO_3$ to p_H 8,5 and more $NaBrO_3$, heat and stir 15 minutes.

Precipitate: Hydrated oxides of Pd and Rh, and IrO_2. Dissolve in HCl—HNO_3 1 : 1, Evaporate, add HCl, evaporate. Take up in water. Make 0,1—0,5 N in HCl, add 1% alcoholic dimethylglyoxime solution. Let stand 1 hour.

Precipitate: Pd-dimethylglyoxime

Estimate Pd.

Dissolve in aqua regia, evaporate, add HCl, evaporate, take up in water, add HCl, pass in H_2S.

Precipitate: PdS
Estimate Pd

Filtrate: Pt compounds. Add HCl and evaporate. Take up dry residue in water, add phenylbenzyldimethylammonium chloride.

Precipitate: Pt salt of phenylbenzyldimethylammonium chloride.

Estimate Pt.

Filtrate:
Method A: Evaporate with aqua regia. Evaporate dry residue with HCl. Take up in water, add KNO_2 and alcohol, let stand 6 hours.
Method B: Take up in 3 N HCl, boil, add C_2H_5OCSSK, boil.

Method A: Precipitate: $K_3Rh(NO_2)_6$ Estimate Rh.
Method B: Precipitate: Rh-sulfides.

Filtrate:
Method A: Evaporate with aqua regia followed by HCl and Br_2 water. Take up in water, and Br_2 water followed by $NaHCO_3$, boil.
Method B: Boil with HCl—$KClO_3$, evaporate, and treat as in A.

Precipitate: IrO_2. Estimate Ir.

Filtrate: reject.

volume is compared with that of a precipitate obtained from a known amount of gold. By this procedure the estimation and confirmation of gold is accomplished in one step.

Confirmation of Gold by Urotropine. The centrifugate is separated from the tetraethyl ammonium chloride compound, and the latter is washed once with alcohol and dried at 140° C. It is dissolved in a water bath with 2 drops of a mixture of equal volumes of hydrochloric and nitric acid. The resulting solution is evaporated to dryness at 140° C. After cooling, the residue is treated with one drop of hydrochloric acid, and evaporation at 140° C is repeated. The residue is taken up in 1 drop of water. The resulting solution is treated on a microscope slide with a crystal of urotropine. The presence of gold is shown by the appearance of yellow branched needles or yellow rectangular plates which are clearly seen when using a magnification of 80 diameters.

Precipitation, Estimation, and Confirmation of Mercury. 2 to 3 drops of a freshly prepared 0,1% solution of *Reinecke*'s Salt in 0,2% hydrochloric acid are added to the centrifugate from the gold precipitate. Mercury separates as a pink amorphous precipitate. After standing 10 minutes at room temperature the cone is centrifuged. The appearance of the pink mercury salt of *Reinecke*'s complex is sufficient proof for the presence of mercury, and the precipitate is used to estimate its amount by comparison of the volume with that of a precipitate obtained from a known amount of mercury.

It is necessary to dissolve *Reinecke's* Salt shortly before use, since the hydrochloric acid solution decomposes rapidly at room temperature. A large excess of hydrochloric acid is to be avoided, because it causes the nitrite complexes of the platinum metals to decompose with the formation of yellow to brown amorphous precipitates which interfere with the separation of mercury.

Separation of Platinum from Palladium, Rhodium, and Iridium. The centrifugate from the mercury precipitate is transferred to a 5 ml microbeaker, and it is repeatedly treated with 0,5 ml of aqua regia and evaporated to dryness. This is followed by two evaporations with 0,5 ml portions of hydrochloric acid. The dry residue is taken up in 0,3 ml of water and transferred to a microcone which is heated in a water bath. 2 drops of a 10% aqueous solution of sodium bromate are added, and the cone is heated 5 minutes. The bromate serves to oxidize the iridium to the tetravalent state. Furthermore, it insures the oxidation of chromium to chromate, and it acts as a negative catalyst in the hydrolysis of platinum.[14] A 2% aqueous solution of sodium bicarbonate is added in 5- to 10-cubic millimeter portions with stirring and testing the alkalinity of the solution after each addition with cresol red. The addition of bicarbonate is continued until the color of the indicator changes to violet.

One more drop of bromate solution is then added, and the heating and stirring is continued for 15 minutes. The indicator is used as follows. A few cubic millimeters of a 0,01% alcohol solution of cresol red are taken up into a fine capillary which is then touched to the solution to be tested so that a few cubic millimeters of the solution enter the capillary. The contents of the capillary are then carefully blown out so that they mix as a droplet at the end of the tube. The color is observed, and the droplet is finally blown back into the main part of the solution.

During the final heating, the alkalinity of the solution is tested every 5 minutes, and if necessary, it is adjusted by the addition of more sodium bicarbonate until the violet color returns. Finally, the cone is centrifuged. The filtrate is transferred to a microbeaker, and the precipitate is washed twice with 0,1 ml portions of water, which are combined with the filtrate. 3 to 5 drops of concentrated hydrochloric acid are added to the filtrate which is then evaporated to dryness at 125° C. The residue is taken up with 5 drops of water and transferred to a microcone.

Estimation of Platinum by Phenylbenzyldimethyl Ammonium Chloride. The platinum solution in the microcone is treated with 0,5 ml of a 10% aqueous solution of phenylbenzyldimethyl ammonium chloride. After standing for 5 minutes at room temperature, the crystalline precipitate is centrifuged, and the amount of platinum is estimated as usual. The precipitate may also serve for a confirmatory test. To this end, the cone with the precipitate is immersed in a boiling water bath, if there is any doubt concerning the identity of the precipitate. The platinum complex will remain undissolved, while a palladium complex, which may precipitate from concentrated palladium solutions,[25] will dissolve on heating.

Estimation of Platinum as Sulfide. The platinum solution is acidified in a microcone with 1 drop of hydrochloric acid, then diluted with a few drops of water, heated in a boiling water bath, and treated with a rapid stream of hydrogen sulfide. Heating and saturation with hydrogen sulfide are repeated three times. The cone is then stoppered tightly and allowed to stand 15 minutes. The precipitate is centrifuged and the estimation of the amount of platinum is made in the usual manner.

Confirmation of Platinum by Urotropine. In order to confirm the presence of platinum in the sulfide precipitate, the centrifugate is removed, and the precipitate is washed twice with water. It is then dissolved by heating in a water bath with a mixture of 1 drop of hydrochloric acid and 1 drop of nitric acid. The resulting solution is evaporated at 140° C. After cooling the cone to room temperature, one drop of hydrochloric acid is added, and evaporation to dryness at 140° is repeated. The residue is taken up with 1 drop of water. The solution is transferred to a microscope slide and treated with a crystal of urotropine. The presence of platinum is indicated by the appearance of small colorless octahedra.

Separation of Palladium from Rhodium and Iridium. The precipitate consisting of iridium dioxide and hydrated oxides of palladium and rhodium is dissolved by heating in the water bath with a solution consisting of one drop of hydrochloric acid and 1 drop of nitric acid. The solution is evaporated to dryness at 140°. After cooling to room temperature, 1 drop of hydrochloric acid is added, and the solution is again evaporated to dryness at 140°. The residue is dissolved in 0,5 ml of water. 1 drop of hydrochloric acid is added, and this is followed by an amount of a 1% alcoholic solution of dimethylglyoxime sufficient to insure complete precipitation of the palladium. A large excess of the reagent must be avoided, since it is difficult to destroy in the subsequent procedure which is needed to prepare the solution for the separation of rhodium from iridium. After standing at room temperature for 1 hour, the cone is centrifuged. The filtrate is removed, and the precipitate is washed twice with water. Filtrate and washings are united in a 5 ml microbeaker. The amount of palladium may be estimated from the volume of the dimethylglyoxime compound.

Estimation of Palladium as Sulfide. The palladium dimethylglyoxime consists of long needles which are difficult to collect into a compact mass even by prolonged centrifuging of the cone (15 minutes or more). For this reason it is preferable to dissolve the precipitate by heating with 2 drops of aqua regia. The solution is evaporated to dryness at 125°. The evaporation is repeated after adding 2 drops of hydrochloric acid. The residue is dissolved in 0,5 ml of water. 1 drop of hydrochloric acid is added, and the precipitation with hydrogen sulfide and estimation of amount made as directed under platinum.

Confirmation of Palladium. Since the reaction between palladium and dimethylglyoxime is specific for palladium in the presence of the other platinum metals, the appearance of a yellow precipitate with this reagent is sufficient proof for the presence of palladium. Very small amounts of palladium can be identified more conveniently by thioglycolic acid. The test is performed on a white spot plate by adding 1 drop of 80% thioglycolic acid (trade name "Thiovanic Acid") to 1 drop of palladium chloride (either bivalent or tetravalent) solution. The presence of palladium is shown by the appearance of a characteristic yellow color in the solution.

Precipitation and Estimation of Rhodium. Method A. The filtrate from the palladium dimethylglyoxime is warmed in a 5 ml microbeaker so as to drive off the alcohol. The dimethylglyoxime is then treated repeatedly with "aqua regia HCl". The dry residue is finally taken up with 3 drops of water and transferred to a microcone. Solid potassium nitrite is added in an amount almost sufficient to saturate the solution, and then 6 drops of ethanol are added. The contents are thoroughly

mixed by stirring, and the cone is then allowed to stand for 6 hours or longer at room temperature. After centrifugation, estimation of the amount is performed as usual.

Method B. The filtrate from the palladium precipitate is treated with "aqua regia-HCl" as in Method A. The dry residue is taken up with 0,5 ml of 3 molar hydrochloric acid. The solution is transferred to a microcone and heated in a water bath. An excess of solid potassium ethyl xanthate is added to the hot solution, and the heating is continued for 30 minutes with stirring. The precipitate is then collected by centrifuging, and an estimation of the amount of rhodium is made.

Confirmation of Rhodium. Several tests are available for the confirmation of the presence of rhodium. The preliminary treatment depends upon the rhodium compound used and requires some modification depending upon the rhodium compound available.

The potassium rhodonitrite is repeatedly evaporated at 125° with 3 drops of aqua regia, and this treatment is followed by evaporation with 1 drop of hydrochloric acid and a crystal of potassium chlorate. The dry residue is dissolved in 2 drops of water.

Potassium ethyl xanthate is given the "evaporation with chlorate" treatment. The dry residue is taken up with 2 drops of water. The chlorate has a double function. It acts as a strong oxidizing agent, and it provides potassium ions for the formation of potassium chlororhodite.

The resulting solutions can be used for the following confirmatory tests:

a. A drop of the solution is treated on a microscope slide with a crystal of urotropine hydrochloride. After 5 to 10 minutes magenta colored, hexagonal prisms or rudimentary prisms may be recognized under the microscope. They indicate the presence of rhodium. If iridium coprecipitates with rhodium, the color of the crystals changes to brown.

b. A small amount of the solution is boiled for 5 minutes with 1 drop of a 20% solution of aqueous dithioglycolic acid. A yellow color develops slowly on cooling, if rhodium is present.

c. 1 to 2 drops of the solution is heated in a water bath 5 to 10 minutes with 1 drop of a 40% solution of stannous chloride in 30% hydrochloric acid. A raspberry red color, which develops on cooling, indicates rhodium.

Precipitation and Estimation of Iridium. Method A. The filtrate from the potassium rhodonitrite is warmed in a 5 ml microbeaker in order to remove the alcohol. It is then treated with "aqua regia-HCl". The dry residue is taken up with 0,3 ml of hydrochloric acid and 0,1 ml of saturated bromine water. The solution is heated in a water bath, boiled and finally evaporated to dryness at 125°. The residue is taken up with 0,3 ml of water. The solution is transferred to a microcone, and 0,03 ml of bromine

water is added. The cone is heated for 5 minutes in a water bath while a 2% aqueous solution of sodium bicarbonate is added in small portions until cresol red indicator turns violet. The heating is continued for 30 minutes with stirring, whereupon the cone is centrifuged. The amount of iridium is then estimated as usual from the volume of dioxide obtained.

Method B. The excess of potassium ethyl xanthate in the filtrate from the rhodium ethyl xanthate precipitate is "evaporated with chlorate" in a 5 ml microbeaker. The residue is taken up with 0,3 ml of hydrochloric acid and 0,03 ml of saturated bromine water. The rest of the procedure is the same as outlined under A.

Table III.

Analyses of Solutions of Gold Group Metals.

(Amounts in Micrograms.)

Sample		Hg	Au	Pt	Pd	Rh	Ir
1	present	10	100	100	100	100	100
	found	10	80	110	100	90	60
2	present	50	10	10	10	10	10
	found	50	8	5	10	5	5
3	present	50	20	20	20	20	20
	found	50	15	25	20	5	5
4	present	10	100	100	100	100	100
	found	10	75	115	85	90	55
5	present	30	100	100	100	100	100
	found	25	75	105	90	85	55
6	present	47	28	22	56	0	0
	found	80	20	15	40	0	0
7	present	110	22	90	14	40	17
	found	100	10	60	10	30	10
8	present	60	24	12	42	30	0
	found	40	20	15	35	40	0
9	present	0	16	85	0	15	20
	found	0	10	80	0	15	20
10	present	7	80	30	30	0	15
	found	0	30	30	20	0	10
11	present	70	15	95	18	20	55
	found	50	10	90	10	20	55

Confirmation of Iridium. The centrifugate from the iridium dioxide is removed. The precipitate is washed twice with water, and then it is dissolved in a mixture of 1 drop of hydrochloric acid and 1 drop of nitric acid in a water bath. The solution is evaporated to dryness at 140°. After cooling to room temperature, a drop of hydrochloric acid is added to the residue. The mixture is again evaporated to dryness at 140°, and the residue is dissolved in 2 drops of water. A drop of the solution is transferred to a microscope slide. A crystal of helmitol is added, and the test drop is observed under the microscope. Tiny, ruby red octahedra or crosses with 3, 4 or 6 points indicate the presence of iridium.

Typical results of analyses performed with the use of the outlined procedure are listed in Table III. The contents of the first five solutions were known to the analyst. Those of the rest of the solutions were unknown to him at the time the analyses were made.

Treatment of Alloys.

While complete analyses of alloys of gold and the platinum metals by the proposed micromethod were not attempted, a series of experiments was performed for a study of the following problems which arise in the treatment of alloys containing gold and the platinum metals, including osmium and ruthenium, but not mercury: (1) methods of dissolving the alloys and preparation of the solutions for analysis; (2) extraction of gold with ethyl acetate; (3) precipitation of gold with sulfur dioxide; (4) interference caused by the perchlorate ion which is introduced in the separation of ruthenium.

Since iridium is the least soluble of all the platinum metals, tests were made with alloys containing different percentages of this metal. Three 10 to 20 mg samples of alloys, furnished by the Bureau of Standards and containing platinum, gold, palladium and 5 to 20% iridium, were treated with a hydrochloric-nitric acid mixture (10 vols. of 12 molar HCl to 1 vol. of 16 molar HNO_3) in a sealed glase pressure bulb as described by *Wichers, Schlecht* and *Gordon*[33–35]. The pressure bulbs used by the authors were made from glass tubes of 2 mm wall thickness, and 6 mm inside diameter. They were 30 mm long and had a round bottom. Into the top of the bulb was sealed a capillary of 2 mm wall thickness, 2 mm bore and 30 mm length. The sample was introduced into the bulb through the open capillary, and 0,5 ml of hydrochloric acid were added. Next, a thin walled capillary tube closed at one end, 25 mm long and small enough in diameter to pass through the bulb capillary was filled with nitric acid and pushed into the bulb with the closed end first. The capillary of the bulb was then sealed by means of an oxygen blowtorch. When the glass had cooled, the bulb was shaken so as to mix its contents. If the acids were mixed before sealing, the resulting evolution of gas

would interfere with the sealing operation. The sealed bulb was imbedded in the sand of an iron dish and placed in a drying oven at 140° C for 24 hours. At the end of that time all three of the samples furnished by the Bureau of Standards had completely dissolved. Previous to opening, the bulb was cooled in a dry ice-acetone mixture. The contents of the bulb were transferred to a microbeaker.

The solution then can be prepared for analysis by evaporating it to dryness at 125°, repeatedly evaporating the residue with hydrochloric acid, and taking up with 0,2 molar hydrochloric acid. If osmium and ruthenium are thought to be present, *Wichers*, *Schlecht*, and *Gordon* direct that the contents of the bulb be allowed to drain into concentrated hydrochloric acid which has been saturated with sulfur dioxide. After evaporating this solution to dryness and evaporating the resulting residue with hydrochloric acid, the final residue is ready for distillation with nitric acid.

Since mercury has little tendency to form amalgams with platinum metals, alloys of this type need not be considered. Amalgams with gold are easily brought into solution by following the directions given for freshly precipitated metals of the gold group.

In the absence of mercury, the gold can be separated from the other metals of the group either by precipitation with sodium nitrite or by extraction with ethyl acetate. The following procedure was adopted for the extraction: The solution of the chlorides and chloro complexes was evaporated to dryness, and the residue was taken up with 0,3 ml of 3 molar hydrochloric acid and shaken twice with 0,3 ml portions of ethyl acetate. The combined ester extracts were washed with 0,1 ml of 3 molar hydrochloric acid in order to remove any coextracted iridium and finally were evaporated to dryness at 125°. The residue from the evaporation of the extracts was dissolved by use of the "aqua regia-HCl" treatment. This was followed by solution in a drop of water and precipitation with tetraethyl ammonium chloride. The residue from the evaporation of the combined ester extracts was dissolved in aqua regia, because sometimes it contained some metallic gold formed by the reducing action of the ester. Sixteen trials were run on solutions containing from 5 to 200 γ of gold in the presence of 5 to 200 γ of the other metals of the group. In each instance tests showed that the gold was free from the other metals and that the aqueous layer was free from gold.

When osmium and ruthenium are thought to be present, the contents of the pressure bulb are drained into hydrochloric acid saturated with sulfur dioxide in order to prevent loss of volatile tetroxides. It was thought that in such instances it would be convenient to precipitate the gold with sulfur dioxide as the first step in the analysis. The following procedure was adopted. The chloride residue of the solution ob-

tained according to the directions of *Wichers*, *Schlecht*, and *Gordon* was dissolved in a few tenths of a milliliter of 0,10 molar hydrochloric acid, and 0,3 ml of a saturated aqueous solution of sulfur dioxide was added. The solution was then heated in a steam bath for 15 minutes at which time a sufficient volume of sulfur dioxide was added so that the solution would retain the odor of sulfur dioxide after 5 minutes further heating. The reduced gold was collected by centrifugation. The filtrate was siphoned off, and the gold was washed two or three times with hot 6 molar hydrochloric acid. The washings were added to the filtrate. This procedure was tested by several trials in which the same amounts and combinations of metals, including osmium and ruthenium were present, as in the extraction experiments. In each instance it could be demonstrated that the separation of the gold was complete and that the precipitated gold was free from the other metals.

Finally, it was determined whether or not the treatment with $HClO_4$ for the distillation of ruthenium tetroxide interferes with the subsequent analysis of the gold group by the above given procedure. Several experiments were performed with solutions containing 10 to 100 γ of platinum in the presence of 10 to 100 γ of each of the other metals alone, 50 to 500 γ of all the other metals combined, and up to 2 mg of sodium perchlorate. Results showed that hydrolytic precipitation of the palladium, rhodium and iridium by boiling with bicarbonate and bromate gave a complete separation of the platinum from the other metals. It was found to be impracticable, however, to precipitate the platinum in the filtrate by means of phenylbenzyldimethyl ammonium chloride, for the perchlorate ion also gives a white precipitate with the reagent. In this instance the alternative method, in which the Pt is precipitated as the sulfide, appears preferable. If desired, the sulfide can then be dissolved, and the estimation of the amount of platinum made with the phenylbenzyldimethyl ammonium chloride precipitate. When large amounts of platinum and palladium are present, a partial precipitation of these metals may occur during the perchloric acid distillation. If this happens, the metals should be dissolved by the "aqua regia HCl-treatment" before proceeding with the bicarbonate-bromate treatment.

Summary.

A procedure for the microqualitative analysis of the gold group of *A. A. Noyes* and *W. C. Bray* is presented. The scheme provides for the isolation, estimation and confirmation of 10 micrograms of any member of the group in the presence of 100 micrograms of any other member. In the conversion of the procedure to the micro scale, the ethyl acetate extraction of gold is retained, if mercury is absent; in the presence of mercury, however, the gold is first precipitated with sodium nitrite, and

this is followed by the separation of mercury with *Reinecke's* Salt. The method of *Gilchrist* and *Wichers* is adopted for the separation of the platinum from palladium, rhodium, and iridium by hydrolytic precipitation of the oxides or hydrated oxides of the last three. Rhodium is separated from iridium by precipitation with either potassium nitrite or potassium ethyl xanthate. New tests for palladium, rhodium, and iridium are used. The treatment of alloys containing the gold group metals either alone or associated with osmium and ruthenium is discussed.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Mikroanalyse der Goldgruppe von *A. A. Noyes* und *W. C. Bray*. Das gegebene Trennungsverfahren sieht Abscheidung, Mengenschätzung und Nachweis von 10 γ eines jeden Gliedes der Gruppe in der Gegenwart der zehnfachen Menge eines beliebigen anderen Gliedes der Gruppe vor. Die Äthylazetatextraktion des Makroverfahrens wurde nur in Abwesenheit von Quecksilber für die Isolierung des Goldes beibehalten. In Gegenwart von Quecksilber wurde vorgezogen, das Gold mit Natriumnitrit zu fällen und das Quecksilber aus dem Filtrat mit *Reinecke*-Salz auszuscheiden. Das Verfahren von *Gilchrist* und *Wichers* wurde zur Trennung des Platins von Palladium, Rhodium und Iridium durch hydrolytische Fällung der wasserhaltigen Oxyde der drei letztgenannten Metalle herangezogen. Die Trennung des Rhodiums vom Iridium wurde entweder durch Fällung mit Kaliumnitrit oder durch Fällung mit Kaliumäthylxanthogenat herbeigeführt.

Für den Nachweis von Palladium, Rhodium und Iridium wurden neue Verfahren ausgearbeitet, die in getrennten Abhandlungen genauer besprochen werden. Im Anhang dieser Arbeit wird die Behandlung von Legierungen besprochen, welche die Metalle der Goldgruppe entweder allein oder in Begleitung von Osmium und Ruthenium enthalten.

Literature Cited.

[1] *B. S. Alstodt* and *A. A. Benedetti-Pichler*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **11**, 294 (1939).

[2] *A. A. Benedetti-Pichler*, Ztschr. analyt. Chem. **70**, 257 (1927).

[3] *A. A. Benedetti-Pichler*, Introduction to the Microtechnique of Inorganic Analysis, New York 1942.

[4] *A. A. Benedetti-Pichler* and *J. T. Bryant*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **10**, 107 (1938).

[5] *A. A. Benedetti-Pichler*, *W. R. Crowell* and *C. Donahoe*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **11**, 117 (1939).

[6] *A. A. Benedetti-Pichler* and *J. R. Rachele*, Mikrochem. **24**, 16 (1938).

[7] *A. A. Bededetti-Pichler* and *J. R. Rachele*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **9**, 589 (1937).

[8] *A. A. Benedetti-Pichler* and *J. R. Rachele*, Mikrochem. **19**, 1 (1935).

[9] *A. A. Benedetti-Pichler* and *W. F. Spikes*, Introduction to the Microtechnique of Inorganic Qualitative Analysis, Douglaston, N. Y., 1935.

[10] *A. A. Benedetti-Pichler* and *W. F. Spikes*, Mikrochem. **19**, 239 (1936).

[11] *A. A. Benedetti-Pichler* and *W. F. Spikes*, Mikrochem., *Molisch*-Festschrift **3** (1936).

[12] *H. I. Cole*, Philippine J. Sci. **22**, 631 (1923).

[13] *C. Donahoe*, Unpublished Work.
[14] *R. Gilchrist*, Chem. Rev. **32**, 277 (1943).
[15] *R. Gilchrist*, J. Res. Nat. Bur. Standards **20**, 745 (1938).
[16] *R. Gilchrist* and *E. Wichers*, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 2565 (1935).
[17] *R. Gilchrist* ann *E. Wichers*, Trans. of the 9th Intl. Congress of Pure and Applied Chemistry, Vol. **VI**, An. Chem., Madrid 1934.
[18] *H. S. Greene*, J. Amer. chem. Soc. **53**, 3275 (1931).
[19] *H. Holzer* and *E. Zaussinger*, Z. analyt. Chem. **111**, 321 (1938).
[20] *International Committee on New Analytical Reactions and Reagents.* Tables of Reagents for Inorganic Analysis. Leipzig 1938.
[21] *E. Leidie*, C. R. hebd. Seances Acad. Sci. **131**, 888 (1900).
[22] *C. Mahr*, Z. analyt. Chem. **104**, 241 (1936).
[23] *J. L. Maynard*, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **8**, 368 (1936).
[24] *J. L. Maynard, H. H. Barber* and *M. C. Sneed*, J. chem. Ed. **16**, 77 (1939).
[25] *Christina C. Miller* and *A. J. Lowe*, J. chem. Soc. London **1940**, 1263.
[26] *A. A. Noyes* and *W. C. Bray*, A System of Qualitative Analysis for the Rare Elements, New York 1927.
[27] *S. C. Ogburn jr.*, J. Amer. chem. Soc. **48**, 2493 (1926).
[28] *S. C. Ogburn jr.*, J. Amer. chem. Soc. **48**, 2507 (1926).
[29] *R. Vivario* and *M. Wagenaar*, Pharmac. Weekbl. **54**, 157 (1917).
[30] *P. Wenger, R. Duckert* and *E. Ankadji*, Helv. chim. Acta **28**, 1316 (1945).
[31] *P. Wenger, R. Duckert* and *E. Ankadji*, Helv. chim. Acta **28**, 1592 (1945).
[32] *W. F. Whitmore* and *H. Schneider*, Mikrochem. **17**, 295, 302 (1935).
[33–35] *E. Wichers, W. G. Schlecht* and *C. L. Gordon*, J. Res. Nat. Bur. Standards **33**, 363, 451, 457 (1944).
[36] *R. Wilson*, Unpublished Work.

University of California, Los Angeles, California.

Phenoxthin as a Reagent for the Detection of small Amounts of Palladium.

By

Otto König and **William R. Crowell**

(Received July 15, 1947.)

Phenoxthin (phenoxathiin) has been found by the authors to be a very sensitive and specific spot test reagent for palladium. It has an agreeable odor and is commercially available at low cost or can be prepared easily from diphenyl oxide and sulfur by a *Friedel-Crafts* reaction.[1] The reagent may be either a 10% solution of phenoxthin in acetone or filter paper soaked in this solution and dried. In the case of the solution, the reagent is added to a drop of the test solution, about 0,1 normal in hydrochloric acid, on a spot plate. A yellow coloration is a positive test. A similar drop of the test solution applied to the reagent paper will give a yellow to reddish brown, sharply bounded spot immediately when palladium is present. The limit of identification of the test is 0,01 γ and the limiting concentration is 1 : 100000.

Gold must be removed prior to the test if present, since it will cause the development of a deep ruby red drop in the spot plate test and a diffused violet spot on the paper, apparently due to the reduction of the gold to the colloidal metal. Of the other gold group ions $OsO_4^=$, Os^{+++}, Ru^{+++} and $RuCl_6^=$ interfere because of their own colors. Mercurous ion causes partial interference by the reduction of part of the palladium to the metal but a positive test can be recognized. One part of palladium can be detected in the presence of 200 parts of platinum or 100 parts of rhodium. More of these metals causes interference by the color of their compounds in solutions. Mercuric and iridic chloride ions do not interfere. Free ammonia, ammonium, stannous, cyanide, thiocyanate, fluoride, oxalate and tetraborate ions interfere with the test. Dimethylglyoxime, lead, silver, ferrous, ferric, stannic, cobaltous, nickel, cupric, nitrite, sulfate, chloride, and bromide do not interfere.

[1] *J. B. Conant*, editor, Organic Syntheses, vol. II, New York 1944, pp. 485—6.

It is possible to isolate the palladium phenoxthin compound as a deep red powder by treating a concentrated palladous chloride solution 0,05 M in hydrochloric acid with a 10% solution of phenoxthin in acetone, filtering and washing with acetone, followed by alcohol and ether. The vacuum dried compound is found to contain 50,48% carbon, 3,13% hydrogen and 18,0% palladium, conforming to a formula of $(C_{12}H_8OS)_2$-$PdCl_2$* for which the theoretical values are 49,8% carbon, 2,8% hydrogen, and 18,4% palladium.

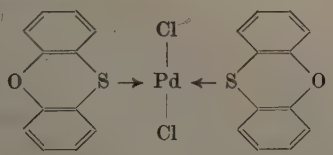
When a 10% acetone solution of phenoxthin is treated with a concentrated aqueous solution of rhodium chloride acidified with a few drops of hydrochloric acid, a deposit of shining yellow crystal leaflets forms on standing at room temperature. These are filtered, washed with acetone, alcohol and ether and vacuum dried. The analysis gave 54,0% carbon, 3,2% hydrogen, and 12,7% rhodium corresponding to the formula $(C_{12}H_8OS)_3RhCl_3$ [2] for which theory requires 53,3% carbon, 2,96% hydrogen and 12,7% rhodium. Platinum, iridium and gold compounds do not yield precipitates when treated in the same manner even after standing for several days.

Water soluble phenoxthin-2-sulfonic acid and phenoxthin-2,8-disulfonic acid are prepared according to *Suter, McKenzie* and *Maxwell.*[3] The 10% aqueous solutions yield yellow spot tests with palladium compounds on the spot plate or on impregnated filter paper. With the exception of gold, which does not interfere, the interferences are the same as with phenoxthin. The limit of identification is 0,1 γ and the limiting concentration 1 : 100 000.

Zusammenfassung.

Es wurde gefunden, daß Phenoxthin (Di-o-phenylen-oxyd-sulfid) ein einfach anzuwendendes und sehr empfindliches Palladiumreagens für Tüpfelreaktionen ist. Das Reagens hat einen angenehmen Geruch und ist im Handel erhältlich. Es ist auch leicht nach *Friedel-Crafts* aus Diphenyloxyd und Schwefel herzustellen.

* Probable Structure



[2] Probably the hexacovalent octahedral complex.

[3] *C. M. Suter, J. P. McKenzie* and *C. E. Maxwell,* J. Amer. chem. Soc. 58, 717 (1936).

University of California, Los Angeles, California.

Thioacids as Spot Test Reagents for Palladium.

By

Otto König and **William R. Crowell.**

(Received July 15, 1947.)

Dilute solutions of palladium salts treated on a white spot plate with aqueous solutions of thioglycolic or thiomalic acid develop an immediate yellow color. The thioglycolic acid can be used either in the form of the commercially available 80% aqueous solution or after dilution of this solution to 10% acid. The thiomalic acid used is the 10% aqueous solution of commerce. Both bivalent and tetravalent palladium, as simple or complex ions, yield the test. The limit of identification is 0,05 γ and the limiting concentration 1 : 100000. At concentrations of 5 : 1000 and above, a yellow precipitate forms. This dissolves readily on dilution of the solution, forming the yellow solution.

Of the other metals in the gold group, gold, platinum and iridium salts at concentrations of 10 g or more of the metal per liter form white amorphous precipitates with the reagents. These precipitates are readily soluble on dilution with water forming colorless solutions. The brown tetravalent iridic chloride is reduced to a colorless trivalent form. Solutions of rhodium salts containing more than 10 g of the metal per liter give a pink precipitate which dissolves readily on dilution to give a pink solution. The latter becomes brown after a few minutes standing. Highly dilute solutions develop a yellow color. One part of palladium can be detected in the presence of 250 parts of gold, platinum or iridium or 250 parts of any mixture of these metals. One part of palladium can be detected in the presence of 25 parts of rhodium. If rhodium is present, the limiting proportions are 1 part of palladium to 100 parts of a mixture of the four metals, provided it contains no more than 25 parts of rhodium. Ruthenium forms a gray spot, osmium a greenish-gray spot and mercuric mercury a yellow precipitate. Silver forms an orange precipitate and cupric ion a yellow precipitate. Ferric ion in solution does not react but on addition of ammonium hydroxide a violet color appears.[1,2]

[1] *R. Andreasch*, Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 1391 (1879).

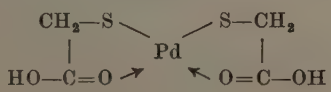
[2] *P. Claesson*, Ber. dtsch. chem. Ges. **14**, 412 (1881).

The following ions and substances do not interfere with the test: nitrate, sulfate, thiocyanate, chloride, bromide, iodide, fluoride, chlorate, perchlorate, oxalate, tetraborate, ammonium, ammonia and dimethylglyoxime. Cyanide ion renders the test inoperative, and nitrite produces a deep violet spot. However, 0,1 γ of palladium can be detected in the presence of 10 γ of nitrite. The test can be made over a p_H range of 0,5 to 9,0.

It is not possible to isolate the compounds formed and therefore indirect methods must be used to determine their composition. It is found that aqueous solutions of the compound of palladium with thioglycolic acid show a maximum amount of light absorption at a wave length of 325 mμ. Thioglycolic acid itself does not absorb light of that wave length. When solutions of palladium dichloride in 0,1 N hydrochloric acid containing fixed amounts of palladium are treated with increasing amounts of thioglycolic acid and the amount of absorption of light of wave length 325 mμ measured, it is observed that the amount of absorption increases in a direct proportion to the concentration of the thioglycolic acid until the ratio of gram atoms of palladium to mols of thioglycolic acid reaches 1 : 2. From this point on the degree of absorption remains constant, indicating that one gram atom of palladium in the bivalent form enters into combination with two mols of thioglycolic acid. The data obtained from measurements of the palladium thioglycolic acid solutions obey *Beer*'s law at concentrations from 1 to 10 mg of palladium per liter but deviate from it at higher concentrations.

Hydrochloric acid solutions of gold and iridium salts when treated with thioglycolic acid do not absorb light of 325 mμ wave length. Rhodium salt solutions do not do so immediately after addition of the reagent but the absorption increases with passage of time. Platinum salt solutions show immediate absorption which increases on standing.

In order to obtain further proof of the composition of the palladium thioglycolic acid compound, dry palladous chloride was treated with (a) butyl mercaptan, (b) ethyl thioglycolate and (c) ethyl thioglycolic acid. In cases (a) and (b) it was observed that the metal chloride dissolved with the formation of a deeply yellow solution which on dilution with water emitted hydrochloric acid fumes and formed a yellow aqueous solution, while in case (c) the palladium salt remained unchanged. This behavior indicates that palladium replaces the hydrogen in the HS group and that the probable formula of the compound is



Acknowledgements.

We wish to thank the National Aniline Division, New York, for supplying the thiomalic acid, the Evans Chemetics Inc., New York, for furnishing the Thiovanic Aacid (vacuum distilled 80% thioglycolic acid) which were used in the present work, and Dr. *Thomas L. Jacobs* of the Chemistry Department, University of California, Los Angeles, for his collaboration in the study of the palladium thioglycolic acid compound.

Summary.

Thioglycolic and thiomalic acids are found to be very sensitive reagents for the detection of palladium and are easily applicable over a wide p_H range. The reactions as far as the noble metals are concerned are remarkably selective. The acids do not possess the objectionable odor of many other thio compounds. Indirect evidence of the composition of the compound formed by the interaction of palladium and thioglycolic acid is described.

Zusammenfassung.

Es wurde gefunden, daß Thioglykolsäure und Thioäpfelsäure sehr empfindliche Tüpfelreagenzien für den Nachweis von Palladium sind und im p_H-Intervall von 0,5 bis 9 verwendet werden können. Der Palladiumnachweis ist mit beiden Säuren fast spezifisch, falls nur die Metalle der Goldgruppe von *Noyes* und *Bray* in Betracht gezogen werden. Die beiden Säuren sind frei von dem widerlichen Geruch der meisten Thioverbindungen.

Für die Zusammensetzung der Verbindung, die sich von Palladiumsalz und Thioglykolsäure bildet, wird ein indirekter Beweis gegeben.

University of California, Los Angeles, California.

Hexamethylenetetramine as a Reagent for Microscopic Tests for Gold and the Platinum Metals.

By

William R. Crowell and **Otto König.**

With 8 figures.

(Received July 15, 1947.)

In a search for reagents suitable for identifying micro amounts of gold and the platinum metals, comparison of tests with hexamethylenetetramine (urotropine) and its salts with results described in the literature[1, 2, 3, 4, 5, 6, 7] led the authors to the conclusion that a study of these tests might be highly valuable.

The tests were made on a microscope slide either by adding a few particles of solid hexamethylenetetramine (urotropine) to a drop of a solution of the metal at a p_H of about 3, or preferably by adding either a fragment of the hydrochloride to the neutral or slightly acid test drop, or a fragment of hexamethylenetetramine anhydromethylene citrate (helmitol) to the test drop with a p_H of about 3. The drops were observed under the microscope at a magnifications of 100 to 120 diameters. Results are listed in Table I and photomicrographs of certain of the crystals appear in Figures 1 to 8.

An inspection of Table I shows that for those compounds in which the metal exists as simple cations, as in the cases of palladous chloride and rhodium trichloride, "amorphous" precipitates are obtained. In all of the compounds in which the metal forms complex chloride anions,

[1] *E. M. Chamot* and *C. W. Mason*, Handbook of Chemical Microscopy, 2nd. ed., Vol. II, New York 1940.

[2] *H. I. Cole*, Philippine J. Sci. **22**, 631 (1923).

[3] *W. Geilmann*, Bilder zur qualitativen Mikroanalyse anorganischer Stoffe, Leipzig 1940.

[4] *Intl. Committee on New Analytical Reactions and Reagents*, Tables of Reagents for Inorganic Analysis, Leipzig 1938.

[5] *S. C. Ogburn jr.*, J. Amer. chem. Soc. **48**, 2493 (1926).

[6] *R. Vivario* and *M. Wagenaar*, Pharmac. Weekbl. **54**, 157 (1917).

[7] *W. F. Whitmore*, and *H. Schneider*, Mikrochem. **17**, 295, 302 (1935).

Table I. Tests with Urotropine Hydrochloride and Helmitol.

Ion tested	Urotropine hydrochloride	Helmitol	Description of microscopic picture	Limit of identif. γ	Limiting conc.	Average dimensions of crystals μ
$AuCl_4^-$	×	×	Yellow, rectangular plates or long, thin yellow needles and "Christmas trees" with branches at an angle of 45° from the main stem	10	1 : 1000	40 × 500 (plates) 15 × 600 (needles)
$PtCl_6^=$	×	×	Colorless small cubes and octahedra, four and six pointed stars	0,05	1 : 100000	80 × 80
Pd^{++}	×	×	Yellow amorphous precipitate (fig. 2)			
$PdCl_4^=$	×		Very faintly greenish yellow rhomboids sometimes with concave edges (fig. 1)	2	1 : 2000	50 × 100
*$PdCl_4^=$		×	Orange daggerlike rhomboid aggregates	2	1 : 2000	single cryst. 90 × 500
*$PdCl_6^=$	×		Long dark needles	10	1 : 1000	5 × 300
$IrCl_6^=$	×		Small ruby-red octahedra and three and six pointed stars in presence of Na^+ (fig. 3)	1	1 : 100000	60 × 60
			Large brown octahedra (fig.4) in presence of K^+	1	1 : 10000	200 × 200

Ion tested	Urotropine hydrochloride	Helmitol	Description of microscopic picture	Limit of identif. γ	Limiting conc.	Average dimensions of crystals μ
*$IrCl_6^{\equiv}$		×	Same	0,1	1 : 100000	60 × 60
*$IrCl_6^{\equiv}$	×		Fernlike green leaves and rectangular crosses formed by these	10	1 : 1000	100 × 350
$OsCl_6^{\equiv}$	×	×*	Small yellowish green cubes and octahedra, four and six pointed stars	0,1	1 : 100000	80 × 80
*$RuCl_6^{\equiv}$	×	×	Brownish-red crosses, sometimes hexagonal plates and clusters of needles (fig. 5)	5	1 : 5000	200 × 200
*$RhCl_6^{\equiv}$	×	×	Bright, magenta fern leaf crosses developing	5	1 : 1000	500 × 500 (fern crosses)
			into Maltese crosses when in mother liquor containing Na^+ (fig. 6, 7)	5	1 : 1000	250 × 250 (Maltese crosses)
			Thick hexagonal plates when in mother liquor containing K^+ (fig. 8)			150 × 150 (plates)
Rh^{+++}	×	×	Brown amorphous precipitate			

* New tests.

The symbol × indicates which reagent was used.

Fig. 1. Na_2PdCl_4 + Hexamethylenetramine hydrochloride.

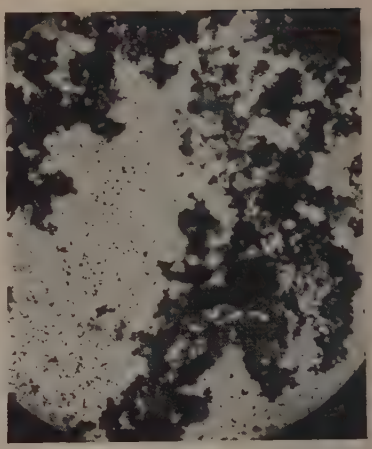


Fig. 2. $PdCl_2$ + Hexamethylenctetramine.

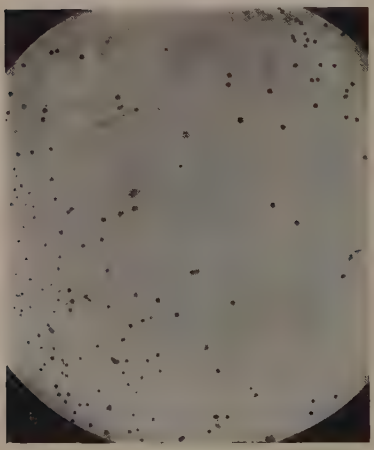


Fig. 3. Na_2IrCl_6 + Hexamethylenetetramine hydrochloride.

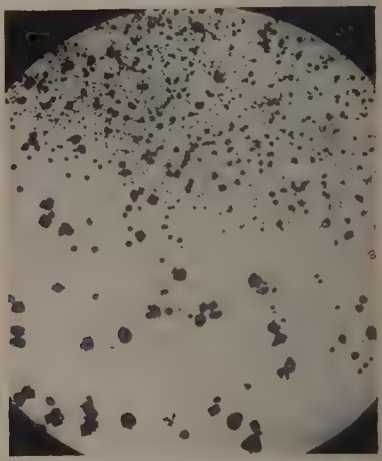


Fig. 4. K_2IrCl_6 + Hexamethylenetetramine hydrochloride.

characteristic crystals appear. Usually these crystals were found to have the same form regardless of what urotropine salt was used. In the case of the hydroiodide, however, iridium did not form crystals of definite shape. The urotropine salts used were the hydrochloride, hydrobromide, sulfate, phosphate, acetate, succinate, phenolate, anhydromethylene

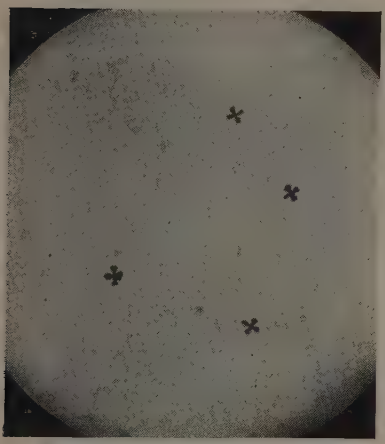


Fig. 5. K_2RuCl_6 + Hexamethylenetetramine hydrochloride.

Fig. 6. Na_3RhCl_6 + Hexamethylenetetramine hydrochloride.

Fig. 7. Na_3RhCl_6 + Hexamethylenetetramine hydrochloride.

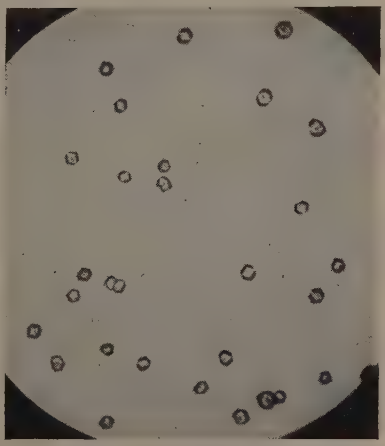


Fig. 8. K_3RhCl_6 + Hexamethylenetetramine hydrochloride.

citrate (helmitol) and hydroiodide. In the case of $IrCl_6^{\equiv}$ it will be noted that the test with helmitol is ten times as sensitive as that with urotropine hydrochloride. The nature of the crystal was dependent upon the alkali salt of the metal complex used. For example, sodium iridic chloride formed small ruby red octahedra, while potassium iridic chloride produced large

brown octahedra. This difference does not seem to be caused by double salt formation with the two alkalis, since the percentage of iridium was the same in both compounds. The behavior of the potassium salt may explain *Cole*'s[2] observation that the addition of potassium iodide to the test drop increased the sensitivity of the urotropine test ten fold. Figures 6 and 7 when compared to Figure 8 show that the crystals obtained with sodium rhodo chloride are radically different in appearance from those obtained with potassium rhodo chloride.

The compounds formed with platinic chloride and iridic chloride complexes were isolated and analyzed for the metal. They were precipitated, filtered on a sintered glass filter, washed with a little water, followed by alcohol and ether, and dried in vacuo. The metals were determined by thermal decomposition, extraction of the water soluble material and weighing the residue. The percentage of platinum was found to be 27,8% and that of iridium 27,5 to 28,5%. These percentages are consistent with what was thought to be the probable formulas of the compounds, on the basis that they were urotropine salts of the chloride complexes. If we assume in the case of platinum that the formula is $(C_6H_{13}N_4)_2PtCl_6$, the theoretical percentage of platinum is 28,3. For iridium, $(C_6H_{13}N_4)_2IrCl_6$ corresponds theoretically to 28,1% iridium. The gold compounds formed have been analyzed and reported by *Moschatos* and *Tollens*[8] and by *Litterscheid* and *Thimme*[9].

Below are the limit proportion in terms of parts by weight of the interfering metals to one part by weight of the metal sought:

Au (as $AuCl_4^-$) 10 parts each of Pt, Pd, Ir and Rh,
Pt (as $PtCl_6^=$) 30 parts each of Au, Pd, Ir and Rh.
Pd (as $PdCl_6^=$) 10 parts each of Au, Pt, Ir and Rh;
Rh (as $RhCl_6^=$) 10 parts each of Au, Pt, Pd and Ir,
Ir (as $IrCl_6^=$) 50 parts of Au, 10 of Pt, 20 of Pd and 20 to 50 of Rh.

In some cases the presence of the other elements became apparent by a changed appearance of the test. For example, in the test for rhodium, the presence of 1/20 to 1/50 as much iridium caused the magenta color of the rhodium salt crystals to change to brown. Smaller amounts of iridium were without influence on the rhodium test.

Acknowledgement.

We wish to express our thanks to the Edwal Laboratories, Incorporated, Chicago, Illinois for their contribution of chemicals, especially helmitol, for this work.

---

[8] *H. Moschatos* and *B. Tollens*, Liebigs Ann. Chem. **272**, 277 (1893).
[9] *F. M. Litterscheid* and *K. Thimme*, Liebigs Ann. Chem. **334**, 56 (1904).

Summary.

A study of the compounds formed in acid solutions by the chloro-complexes of gold and the platinum metals with hexamethylenetetramine (urotropine), or its salts, shows that characteristic crystals are formed which can be observed under the microscope and used for confirmatory tests.

Several new tests are described including those with hexamethylenetetramine anhydromethylene citrate (helmitol). The limit of identification, limiting concentration and in the case of interferences, the limiting proportions, are given for each compound.

Zusammenfassung.

Eine Untersuchung der Verbindungen, die von den Chlorokomplexen von Gold und den Platinmetallen oder deren Salzen mit Hexamethylentetramin (Urotropin) erhalten werden, zeigte, daß sie Kristalle geben, die unter dem Mikroskop charakteristische Formen erkennen lassen und für den Nachweis der genannten Metalle geeignet sind.

Einige neue Nachweise werden beschrieben, darunter jene, bei denen Hexamethylentetramin-anhydromethylenzitrat (Helmitol) als Reagens zur Verwendung gelangt. Die Erfassungsgrenze, die Grenzkonzentration und die Grenzverhältnisse bei allenfalls auftretenden Störungen werden für jeden Nachweis angegeben.

Aus dem Laboratorium der Österreichischen Stickstoffwerke Aktiengesellschaft, Linz.

Die oxydimetrische Mikro-Nitratbestimmung neben Nitrit, sowie in Wässern und Bodenextrakten.

Von

Wolfgang Leithe.

(Eingelangt am 21. Juli 1947.)

In zwei kürzlich in dieser Zeitschrift veröffentlichten Abhandlungen wurde eine Nitrattitration auf oxydimetrischem Wege[1] beschrieben, die in kurzer Zeit sehr genaue Werte liefert. Sie kann mit einigen kleinen Abänderungen auch zur mikro-maßanalytischen Bestimmung[2] (Fehlergrenze $\pm 2\,\gamma$) dienen. Im vorliegenden werden einige spezielle Anwendungen beschrieben, die für die analytische Praxis von Bedeutung sind.

Zunächst war zu prüfen, ob das Verfahren auch die Bestimmung von Nitrat neben Nitrit gestattet, da derartige Gemische häufig Gegenstand chemischer Analysen sind, insbesondere bei der Betriebskontrolle der Nitritfabrikation sowie zur Untersuchung von Pökelsalzen.

Wie bei den meisten anderen Nitratbestimmungsverfahren müssen auch hier die Nitrite vorher beseitigt werden. Bei Vorliegen größerer Nitritmengen kann dieser Vorgang insbesondere bei der meist üblichen Zersetzung der Nitrite mit Harnstoff (Versuche mit Natriumazid und Amidosulfonsäure konnten nicht ausgeführt werden) leicht zur Neubildung merklicher Mengen Nitrat führen, namentlich wenn bei zu hoher Nitritkonzentration gearbeitet wird. Diese Neubildung von Nitrat wird aber unmerklich gering und für die Praxis belanglos (unter 0,3% des Nitrites), wenn man in stark verdünnter Lösung arbeitet. Diese Voraussetzung ist im vorliegenden Falle wegen der hohen Empfindlichkeit des Nitratbestimmungsverfahrens ohne weiteres gegeben. Beispielsweise konnte in reinem umkristallisiertem Silbernitrit nach dem vorliegenden Verfahren ein Gehalt von unter 0,3% Nitrat gefunden werden, wobei nicht feststeht, ob diese Nitratmenge im Nitrit bereits vorhanden war oder erst bei der Zerstörung des Nitrites neu gebildet worden ist. Jedenfalls kann eine gefundene Menge von über 0,3% Nitrat im Nitrit als ursprünglich vorhandene Verunreinigung des Nitrites festgestellt werden,

womit den Bedürfnissen der Praxis (Wertbestimmung von Nitriten, Analyse von Nitrat-Nitritgemischen) weitgehend entsprochen ist.

Für die Bestimmung von Nitrat neben Nitrit ist der Befund wesentlich, daß der überschüssige Harnstoff nicht stört, wenn genügend Kochsalz vorhanden ist, wie dies die neuen Verfahren im Meso- und Mikromaßstab[2] vorschreiben; jedoch stört der Harnstoff, wenn kein Kochsalz vorhanden ist, wie dies bei dem ursprünglichen Makrobestimmungsverfahren[1] der Fall ist. Somit ist es im Falle der Bestimmung größerer Mengen Nitrat neben Nitrit zweckmäßig, die hier beschriebene Modifikation unter Zusatz von Natriumchlorid anzuwenden.

Grundsätzlich werden, wenn die Salzprobe im wesentlichen aus Nitrat- und Nitritgemischen besteht, 1 g Salz eingewogen und auf 500 ccm verdünnt. Die anzuwendende Arbeitsvorschrift ist dann je nach dem voraussichtlichen Nitratgehalt folgendermaßen auszuwählen:

% $NaNO_3$	Fehlergrenze	Verfahren
15—100	$\pm$ 0,3 mg $NaNO_3$	Makroverfahren 1
3—25	$\pm$ 0,03 mg $NaNO_3$	Mesoverfahren 2
0,03—3	$\pm$ 0,004 mg $NaNO_3$	Mikroverfahren 3

Nitratbestimmung in Wässern.

Nachdem sich eine einfache Möglichkeit zur Bestimmung von Nitrat neben Nitrit ergeben hatte, konnte nunmehr auch die mikro-maßanalytische Nitratbestimmung in Wässern in Angriff genommen werden, da hierbei häufig mit merklichen Nitritgehalten zu rechnen ist. Grundsätzlich liegt in der Wasseranalyse vor allem ein Bedürfnis nach einer schnellen und genauen maßanalytischen Bestimmung größerer Nitratmengen vor, da kleinere NO_3-Gehalte unter 3 mg NO_3/l bei entsprechend geringeren Anforderungen an die prozentuale Genauigkeit besser den kolorimetrischen Verfahren vorbehalten bleiben. Um nun die meisten der in der Praxis interessierenden Wässer mit ein und derselben Maßlösung titrieren zu können, erschien es zweckmäßig, statt mit einer n/1000 $K_2Cr_2O_7$-Lösung mit einer n/500-Lösung zu arbeiten. Wenn auch die Genauigkeitsgrenze von $\pm$ 1 bis 2 γ NO_3[2] auf etwa 2 bis 3 γ vergröbert wird, so kann bei etwas einfacherer Arbeitsweise ein größeres Konzentrationsintervall von 1 bis 50 mg NO_3/l Wasserprobe mit den gleichen Maßlösungen verarbeitet werden. Liegt der Nitratgehalt ausnahmsweise noch höher, dann werden statt 5 ccm Wasserprobe entsprechend weniger eingemessen. Die Fehlergrenze des Verfahrens beträgt etwa 0,5 mg NO_3/l.

[1] *W. Leithe*, Diese Z. 33, S. 48 (1947).
[2] *W. Leithe*, Diese Z. 33, S. 149 (1947).

Nitratbestimmung in Böden.

Das vorliegende Nitratbestimmungsverfahren kann mit Vorteil auch zur Analyse von Ackerböden angewendet werden. Bisher wird der Nitratgehalt in Böden meist nach *Arnd*[3] bestimmt, wobei 1 Teil Boden mit 2 Teilen 1%iger KCl-Lösung extrahiert wird. Beim *Arnd*schen Verfahren im Mikromaßstab wird 1 Teil Boden mit 10 Teilen KCl-Lösung behandelt.

Für das oxydimetrische Mikroverfahren empfiehlt es sich, bei Böden, die in gutem Düngungszustand sind, 1 Teil Boden auf 5 Teile KCl-Lösung zu nehmen; bei schlecht gedüngten und humusarmen Böden kann das Verhältnis 1 : 2 betragen. Im übrigen wird wie bei der Wasseranalyse verfahren.

Die Vorteile der im vorliegenden beschriebenen Arbeitsweise sind auch bei der Bodenanalyse sehr beachtlich, insbesondere wenn vorzugsweise der Nitratstickstoff interessiert. Nach *Arnd* oder *Devarda* wird bekanntlich die Summe von Nitrat, Nitrit und Ammoniak gefunden und das Nitrat erst durch Abzug von Nitrit und NH_3 errechnet; es enthält daher die Fehler aus allen drei Bestimmungen.

Bei normalen Böden ist der Extrakt gegen n/500 Bichromatlösung beständig; Ausnahmen bilden frisch mit Jauche oder Stallmist gedüngte Böden, deren Analyse aber im allgemeinen nicht üblich ist, sowie sehr humusreiche sauere Böden.

Die erzielbare Genauigkeit innerhalb oxydimetrischer Parallelbestimmungen beträgt etwa 0,2 bis 0,5 mg NO_3 je 100 g Boden. Die Differenzen gegenüber dem Verfahren nach *Arnd* sind gelegentlich größer, doch dürfte im Sinne der obigen Ausführungen den oxydimetrisch gefundenen Werten das größere Gewicht beizumessen sein.

Experimenteller Teil (Mitbearbeitet von *H. Bray*).

I. Analyse von Nitrat-Nitrit-Gemischen.

1. Makroverfahren für 15—100% Nitrat.

Einwaage: 1 g feste Probe bzw. eine entsprechende Menge Lösung werden genau gewogen bzw. gemessen und im Meßkolben auf 500 ccm aufgefüllt.

Will man beim Makroverfahren höchste Genauigkeit ($\pm$ 0,2 bis 0,3 mg $NaNO_3$ je 0,05 g Probe) erzielen, so werden je 25 ccm Probe die vor den Klammern stehenden Mengen an Reagenzien angewandt; bei etwas geringeren Ansprüchen ($\pm$ 0,3 mg je 0,02 bzw. 0,01 g) können praktischer je 10 bzw. je 5 ccm Probenlösung verwendet werden; die dann nötigen Reagenzienmengen sind jeweils in den Klammern hinzugefügt.

Genau 25 ccm Probenlösung (10 bzw. 5 ccm) entsprechend 0,05 g (0,02 bzw. 0,01 g) Probe werden in einen 200 ccm (100 ccm) Rundkolben mit engem kurzem Hals einpipettiert und mit 2 g (1 g bzw. 0,5 g) Harnstoff versetzt. Man setzt 1 ccm (10 bzw. 5 Tropfen) reine Schwefelsäure 1 : 1 vol. tropfen-

[3] „Methodenbuch" (Verband D. Landw. Unters.-Anst.), Berlin 1941.

weise unter Schütteln zu und läßt etwa 5 Minuten stehen. Hierauf setzt man 5 g (2 bzw. 1 g) reinstes Natriumchlorid zu, pipettiert genau 25 ccm (10 bzw. 5 ccm) der unten beschriebenen Ferrosulfatlösung I zu und fügt 25 ccm (10 bzw. 5 ccm) reine konz. Schwefelsäure sowie einige Tonscherben hinzu, mischt und erhitzt offen über dem Drahtnetz zu ziemlich kräftigem Sieden, das durch 3 Minuten aufrecht erhalten wird. Die anfangs dunkel-braungrüne Lösung hellt sich nach kurzem Sieden auf, ein Teil der Salzsäure verdampft.

Hierauf setzt man 40 ccm (20 bzw. 10 ccm) Wasser und 5 ccm (2 bzw. 1 ccm) starke (d = zirka 1,70) Phosphorsäure zu, kühlt unter der Wasserleitung etwas ab und titriert noch warm nach Zusatz von 10 Tropfen (5 bzw. 3 Tropfen) *Merck*scher $^1/_{40}$-molarer Ferroinlösung, die man vorher auf das 10fache Volumen mit Wasser verdünnt hat, mit n/10 $K_2Cr_2O_7$-Lösung bis zum Farbenumschlag von orangerot über braungrün nach blaugrün, der innerhalb 1 Tropfen scharf zu erkennen ist.

Auf völlig gleiche Weise wird der Blindwert mit 25 ccm (10 bzw. 5 ccm) $FeSO_4$-Lösung I bestimmt, der mindestens 1 Tag gilt. Statt der Probe werden 25 ccm (10 bzw. 5 ccm) dest. Wasser angewandt, die Reagenzien in gleicher Menge wie beim Hauptversuch zugesetzt. Der Verbrauch an n/10 $K_2Cr_2O_7$-Lösung im Blindwert kann bis zum Dreifachen von dem des Hauptversuches betragen.

1 ccm n/10 $K_2Cr_2O_7$-Lösung (Blindwert minus Hauptversuch) = 2,834 mg $NaNO_3$ bzw. 2,067 mg NO_3 bzw. 0,467 mg N.

Herstellung der $FeSO_4$-Lösung I: 55 g reinstes $FeSO_4 \cdot 7$ aq werden in 100 ccm Wasser, das mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert ist, vollständig gelöst und mit einer Schwefelsäure von 50 Gew.-% (d = 1,40) zum Liter aufgefüllt. Die Lösung soll etwas schwächer als n/5 sein.

Die verwendete Schwefelsäure muß in verdünntem Zustand gegen Permanganat beständig sein. Man kann auch ein nicht ganz einwandfreies Präparat dadurch verwendbar machen, daß man die konzentrierte Säure mit wenigen ccm n/10 $KMnO_4$-Lösung versetzt, bis eine deutliche grünlichgelbe Farbe sichtbar wird, die beim Erwärmen in eine beständige, schwach bläulichviolette Färbung des Mangani-Ions übergeht. Sie wird nach mehrtägigem Stehen durch vorsichtigen Zusatz von wenigen Tropfen n/10 $FeSO_4$-Lösung weggenommen.

2. Meso-Verfahren für 3 bis 25% $NaNO_3$ bzw. 60 bis 500 mg $NaNO_3$/l.

1 g genau gewogener Probe wird wie unter 1. angegeben im 500-Meßkolben aufgefüllt. Hievon werden 5 ccm im 100-Rundkölbchen wie bei 1. beschrieben, mit 0,5 g Harnstoff und 5 Tropfen H_2SO_4 1:1 5 Minuten stehen gelassen, mit 1 g Natriumchlorid versetzt, genau 5 ccm Ferrosulfatlösung II hinzupipettiert und mit einigen kleinen Tonscherben 3 Minuten ziemlich kräftig gekocht. Der Zusatz der konzentrierten Schwefelsäure entfällt hier, da diese bereits in der $FeSO_4$-Lösung II enthalten ist. Man nimmt sodann von der Flamme weg, kühlt etwa 10 Sek. in kaltem Wasser, setzt zirka 1 g krist. sek. Natriumphosphat sowie 2 Tropfen Ferroin 1:10 zu und titriert noch warm mit n/100 $K_2Cr_2O_7$-Lösung bis zum Farbenumschlag von orange auf blaß-blaugrün, der auch hier auf einen Tropfen scharf zu erkennen ist.

Der Blindwert der $FeSO_4$-Lösung II wird mit 5 ccm dest. Wasser auf sonst völlig gleiche Weise bestimmt.

1 ccm n/100 $K_2Cr_2O_7$-Lösung (Blindwert minus Hauptversuch) =
= 0,2834 mg $NaNO_3$ = 0,2067 mg NO_3 = 0,0467 mg N.

Herstellung der n/50 $FeSO_4$-Lösung II: 5,5 g $FeSO_4 \cdot 7$ aq werden in 100 ccm mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser klar gelöst, mit 1450 g 98%iger Schwefelsäure unter Kühlen versetzt und mit Wasser unter weiterem Kühlen zum Liter aufgefüllt.

3. Mikroverfahren für 0,05 bis 4% $NaNO_3$ bzw. 1 bis 80 mg $NaNO_3$/l.

Einwaage und Entfernung des Nitrites wie unter 2. angegeben. Hierauf setzt man 5 ccm $FeSO_4$-Lösung III mit der Pipette zu, mischt, fügt eine kleine Messerspitze (zirka 0,2 g) grobes, grießförmiges $KHCO_3$ oder $NaHCO_3$ und zuletzt 1 g ($\pm$ 0,1 g) NaCl zu. Man kocht mit 3 kleinen Tonscherben wie bei 2. beschrieben, durch 3 Minuten ziemlich kräftig, wobei etwa 2 g Salzsäure verdampfen und die Lösung merklich heller wird. Nach Wegnahme der Flamme setzt man noch etwa 0,3 bis 0,5 g Bicarbonat zu, taucht sofort zirka 10 Sek. in kaltes Wasser, und setzt schließlich zirka 1 g krist. $Na_2HPO_4 \cdot 12$ aq zu. Nach Zusatz von 2 Tropfen Ferroinlösung 1 : 10 wird noch warm mit n/500 $K_2Cr_2O_7$-Lösung titriert. Der Zusatz der Bichromatlösung erfolgt nicht zu rasch, bis zum Umschlag von orange auf ganz schwach bläulich. Der Überschuß wird durch vorsichtigen tropfenweise gemessenen Zusatz der n/250 $FeSO_4$-Lösung III zurückgenommen, der Farbenumschlag in umgekehrter Richtung (von bläulich auf schwach orange) ist ebenfalls auf 1 Tropfen scharf zu erkennen.

Der Blindwert der $FeSO_4$-Lösung III wird mit 5 ccm reinstem dest. Wasser auf genau gleiche Weise bestimmt und ist 5 bis 8 Stunden genau gültig. Der Verbrauch an $K_2Cr_2O_7$-Lösung im Hauptversuch soll wegen des nötigen Überschusses an $FeSO_4$ nicht weniger als die Hälfte des Blindwertes betragen.

1 ccm n/500 $K_2Cr_2O_7$-Lösung (Blindwert minus Hauptversuch) =
= 0,0567 mg $NaNO_3$ bzw. 0,0413 mg NO_3.

Herstellung der n/250 $FeSO_4$-Lösung III: 1,1 g reinstes $FeSO_4 \cdot 7$ aq werden in 100 ccm mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser klar gelöst, unter Kühlen mit 1450 g 98%iger reinster Schwefelsäure versetzt und unter weiterem Kühlen auf 1 l mit Wasser aufgefüllt.

II. Nitratbestimmung in Wässern.

Die Bestimmung erfolgt im wesentlichen entsprechend den Angaben von I,3: 5 ccm des zu untersuchenden Wassers werden mit 0,5 g reinstem Harnstoff und 5 Tropfen H_2SO_4 1 : 1 5 Minuten stehen gelassen. Hierauf setzt man mit der Pipette genau 5 ccm der $FeSO_4$-Lösung III zu, mischt, fügt eine Messerspitze (zirka 0,2 g) festes Bicarbonat und zuletzt 1 g (auf 0,1 g genau) NaCl zu und verfährt weiter genau wie bei I,3 beschrieben. 1 ccm n/500 $K_2Cr_2O_7$ (Blindwert — Hauptversuch) = 8,16 mg NO_3 in 1 l Wasser.

Ist der Nitratgehalt des Wassers so hoch, daß im Hauptversuch weniger als die Hälfte $K_2Cr_2O_7$-Lösung verbraucht wird wie im Blindwert, so werden statt 5 ccm Wasser nur 2 bis 3 ccm genau einpipettiert und mit dest. Wasser auf 5 ccm ergänzt.

III. Nitratbestimmung in Böden.

Bei in gutem Düngungszustand befindlichen humusreichen Böden werden 10 g trockener, gut gemischter Boden mit 50 ccm 1%iger KCl-Lösung 1 Stunde geschüttelt. Vom Filtrat werden 5 ccm mit 0,5 g reinstem Harnstoff und 5 Tropfen 50 vol.-%iger H_2SO_4 5 Minuten stehengelassen, und im weiteren genau wie bei I,3 bzw. II behandelt.

Von schlecht gedüngten und humusarmen Böden werden 25 g mit 50 ccm 1%iger KCl-Lösung 1 Stunde geschüttelt und vom Filtrat 5 ccm genau wie oben weiter behandelt.

1 ccm n/500 $K_2Cr_2O_7$ (Blindwert — Hauptversuch) = bei 10 g Boden/50 ccm = 4,13 mg NO_3/100 g, bei 25 g Boden/50 ccm = 1,65 mg NO_3/100 g Boden.

Wenn im Hauptversuch weniger als die Hälfte des Blindwertes verbraucht worden ist, werden statt 5 ccm Bodenextrakt entsprechend weniger genommen und mit dest. Wasser auf 5 ccm ergänzt.

Vergleichs-Analysen.

1. Gemische aus Natriumnitrat und Nitrit.

% $NaNO_3$ vorhanden	96,2	66,8	16,0	10,0	3,6	2,5	1,2	—	—
% $NaNO_3$ gefunden	96,3	66,6	16,2	9,8	3,9	2,6	1,1	0,3	0,2

2. Reine Nitratlösung nach I, 3.

γ NO_3 vorhanden	73	31	200
γ NO_3 gefunden	74	30	202

3. Wasserproben.

mg NO_3/l gefunden n. *Arnd*	66	53	33,8	9,0	7,0
mg NO_3/l gefunden n. vorl. Verf.	67	52,0	34,0	8,0	7,5
		51,5	33,6		

4. Bodenproben.

mg NO_3/100 g nach *Arnd*	2,3	19,0	10,4	19,8	27,8
mg NO_3/100 g nach vorlieg. Verf.	2,0	17,0	10,8	19,4	26,6
			11,0	19,5	26,2

In einen nitratfreien Boden wurden 15 mg NO_3 je 100 g Boden eingewogen. Gef. nach vorlieg. Verf.: 14,3 mg NO_3 und 14,3 mg NO_3/100 g.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Graz.

Die kritische Mischungstemperatur als Hilfsmittel zur Kennzeichnung und Bestimmung kleinster Flüssigkeitsmengen.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von

R. Fischer und G. Karasek.

(Eingelangt am 4. August 1947.)

Über Mikroverfahren zur Identifizierung von Flüssigkeitsmengen hat der eine von uns bereits berichtet (*Fischer*[1, 2] *Fischer* und *Reichel*,[3] *Fischer* und *Kocher*),[4] wobei auf dem Mikroschmelzpunktapparat nach *Kofler*[5] der Mikrosiedepunkt, die kritische Temperatur (T_k) und der Brechungsindex (n_D) nach der Glaspulvermethode (*Kofler*[6]) bestimmt wurde. Es werden hierbei drei wertvolle Kennzahlen gewonnen und auch binäre Gemische analysiert.

Im folgenden sei über eine Mikromethode berichtet, die eine weitere Möglichkeit der Identifizierung und quantitativen Bestimmung binärer Flüssigkeitsgemische eröffnet: Wir benützen hiezu die kritische Mischungstemperatur (MT_k), auch kritische Lösungstemperatur genannt, die in Glaskapillaren auf dem Mikroschmelzpunktapparat nach *Kofler* bestimmt wird. Prinzip: die zu prüfende Flüssigkeit wird in einer Kapillare zusammen mit einer Testflüssigkeit, z. B. Paraffin, Glykol usw., die bei Zimmertemperatur mit der Probe noch nicht mischbar ist, eingeschlossen. Man erhitzt und findet eine Temperatur — die MT_k —, bei der der vorerst zwischen den beiden Flüssigkeiten sichtbare Meniskus verschwindet. Beim Abkühlen tritt dann praktisch bei derselben Temperatur Entmischung ein und dieser Wert ist besser reproduzierbar als die Mischung der beiden Phasen beim Ansteigen der Temperatur.

Methodik: Man läßt in eine Kapillare von zirka 0,9 mm Durchmesser und 30 bis 40 mm Länge nacheinander etwa je 2 mg (5 bis 7 mm in der Kapillare) der Probe und der Testflüssigkeit aufsteigen und schmilzt auf eine Länge von 25 bis 33 mm ab. Die Reihenfolge des Einfüllens ist gleichgültig, das Volumsverhältnis spielt bei binären Gemischen prak-

tisch keine Rolle, man wählt zweckmäßig gleiche Teile. Nur bei ternären Gemischen wird möglicherweise die Einhaltung eines anderen Verhältnisses nötig sein, falls der Meniskus sich stark verschieben sollte (siehe später). Leichtflüchtige Flüssigkeiten füllt man gleich in Kapillaren, die an beiden Enden fein ausgezogen (verjüngt) sind und bereits die vorschriftsmäßige Länge von 25 bis 30 mm besitzen. Man schmilzt dann ein Ende zu, zentrifugiert kurz in einer Handzentrifuge und schließt dann das andere Ende. Wenn nötig, kühlt man dabei mit befeuchtetem Filterpapier oder Eis. Es steht natürlich nichts entgegen, den Durchmesser der Kapillaren auf 0,3 bis 0,4 mm zu verkleinern, die benötigte Flüssigkeitsmenge beläuft sich dann auf jeweils zirka 0,2 mg.

Die fertig zugeschmolzene Kapillare bringt man nun auf den Mikroschmelzpunktapparat, der einen Verschieber besitzt, mit dem ein Metallrähmchen u. a. auch in radialer Richtung verschoben werden kann. Im Rähmchen liegt, genau passend, jedoch nicht klemmend, ein rechteckiger (26 × 37 mm) Metallobjektträger aus Aluminium von 1,5 mm Dicke. Dieser besitzt einen etwa 32 mm langen, der Dicke der verwendeten Kapillare (1,1 oder 0,5 mm) entsprechenden Schlitz. In diesen legt man die Kapillare und bedeckt den Metallobjektträger mit einem entsprechend geschnittenen Glasobjektträger (26 × 34 mm), kippt dann das Mikroskop, so daß der Winkel des Heiztisches (samt der Kapillare) zur Horizontalen etwa 45° beträgt. (Damit der gläserne Objektträger dabei nicht abrutscht, bringt man am unteren Ende des Aluminiumplättchens eine schmale Leiste an.) Auf diese Weise bleibt der Meniskus einwandfrei bis zur MT_k erhalten. Durch Betätigen des Verschiebers — der sich natürlich axial zur Kapillare und in Bezug auf den gekippten Heiztisch von oben nach unten bewegen läßt, — stellt man den Meniskus auf das für den Lichtdurchtritt bestimmte Loch im Mikroschmelzpunktapparat ein. Da der Meniskus während des Erhitzens wandert, ermöglicht der Verschieber überhaupt die Durchführung der Bestimmung. Das Mikroskopobjektiv besitzt etwa 10-fache Vergrößerung.

Durch diese Art der Anbringung der Kapillare im Schlitz des Metallobjektträgers schien die Gewähr gegeben, daß die Eichung des Heiztisches auch für diese Anordnung Gültigkeit hat. Trotzdem prüften wir noch Testsubstanzen mit scharfem Schmelzpunkt in der Kapillare und fanden genau den richtigen Schmelzpunkt, wie er sonst bei der üblichen Schmelzpunktsmikrobestimmung zwischen Objektträger und Deckglas erhalten wird. Genaueres über die Eichung des Mikroschmelzpunktapparates siehe bei *Kofler*.[7]

Bei der Bestimmung der MT_k erfolgt das Erhitzen auf dem Mikroschmelzpunktapparat beliebig schnell. In der Nähe der MT_k wird der Meniskus immer zarter und flacher und verschwindet schließlich, wenn die MT_k erreicht ist. Wie oben erwähnt, wartet man zweckmäßiger

die beim Wiederabkühlen auftretende Entmischung ab, da diese besser zu beobachten ist. Nach dem Verschwinden des Meniskus kühlt man daher sehr langsam ab — (etwa 1 bis 2° pro Minute) —, es besitzt nämlich das Quecksilberthermometer im Gegensatz zum Thermoelement eine beträchtliche Trägheit, auch wenn es sich in gut leitender metallischer Umgebung befindet — und beobachtet an derselben Stelle, an der der Meniskus verschwand, das Auftreten von Tropfen und zugleich das Erscheinen einer feinen Linie, des Meniskus. Jetzt wird die Temperatur, die MT_k, abgelesen; sie ist auf etwa 0,2° reproduzierbar.

Vorbedingung für die Sichtbarkeit des Meniskus ist bekanntlich Verschiedenheit des n_D beider Komponenten. Es kann nun passieren, daß zufällig der n_D der beiden Flüssigkeiten *vor* Erreichung der MT_k gleich wird, also der Meniskus verschwindet! Beim System m-Xylol-Glykol beobachten wir dieses Phänomen bei 215°, also 22° vor der MT_k. Der Beweis für die Richtigkeit unserer Erklärung wurde durch die Aufstellung der n_D-Temperaturkurven mittels der Glaspulvermethode geführt (*Kofler*,[5] *Fischer* und *Kocher*[4]), wobei infolge der Verschiedenheit des Temperaturkoeffizienten sich beide Kurven eben bei 215° schneiden. Gegen derartige Irrtümer schützt man sich einmal durch Anfärben einer Komponente, wobei der Farbstoff erst nach Erreichen der MT_k diffundiert, vorher nicht, ferner durch Weitererhitzen: es muß, da die beiden n_D-Kurven wieder auseinanderstreben, der Meniskus wiedererscheinen, wenn es sich nur um eine n_D-Gleichheit handelte. War es wirklich die MT_k, so kommt der Meniskus nicht mehr wieder. Auch die sog. *Becke*sche Linie, die man sonst an eingebetteten Kristallen erkennt, ist am Meniskus noch sichtbar, auch wenn dieser praktisch unsichtbar sein sollte. Sie verschwindet in diesem Falle nur innerhalb von etwa 0,5° Temperaturintervall, wenn eben der n_D beider Flüssigkeiten völlig identisch ist.

Über das Verhalten bzw. die Mischbarkeit von Flüssigkeiten ist in der Literatur nicht allzuviel bekannt, besonders zu erwähnen ist *Timmermans*[8] und *Rothmund*[9]. Als Beispiele für eine Mischungslücke werden meist die Systeme Phenol-Wasser und Butylalkohol-Wasser genannt, die beide oben ein flaches Maximum (die obere MT_k) zeigen, das System Nikotin-Wasser außerdem unten noch ein Minimum (die untere MT_k), so daß die Kurve annähernd eine Ellipse wird. Jene Kurven sind bei unseren Flüssigkeitspaaren oder auch ternären Gemischen die Regel, da wir ja bei unseren Versuchen darauf angewiesen sind, mit Systemen zu arbeiten, die bei Zimmertemperatur eine geringe, beim Erhitzen jedoch eine wachsende Mischungsaffinität zeigen. Für die Identifizierung von Flüssigkeiten mittels der MT_k interessiert nur die obere MT_k, man verwendet also ein Gemisch, bei dem entweder eine

Parabel mit flachem Maximum wie beim System Phenol-Wasser beobachtet wird, oder eine Kurve wie bei Butylalkohol-Wasser: diese zeigt bei niedriger Temperatur eine Einschnürung, d. h. eine Näherung der Zusammensetzung der beiden Phasen, bei steigender Temperatur weichen jedoch die Kurvenäste wieder auseinander, um sich dann zu einem flachen Maximum zu vereinigen (*Alexejew*[10]). Bedeutungslos dürfte für unseren Zweck die untere MT_k (beim Nikotin-Wasser!) sein. Nach *Rothmund*,[11] *Massom*[12] müßte sogar jedes derartige Paar mit Mischungslücke eine untere MT_k haben. In einzelnen Fällen, wie beim Triäthylamin-Wasser ist nur die untere MT_k realisierbar (*Guthrie*[13]). Die Kurve erweist sich, soweit sie darstellbar ist, als nach oben offen und man beobachtet bei niedriger Temperatur Mischbarkeit, beim Erwärmen jedoch Entmischung.

Bei völligem Fehlen der Mischbarkeit erhält man eher die kritische Temperatur (T_k) *einer* Komponente als die MT_k, z. B. im System Schwefelkohlenstoff-Wasser oder Pentan-Wasser. Auch beim System Äther-Wasser wird früher die T_k des Äthers (195°) erreicht (*Kuenen* und *Robson*[14], *Timmermans*[15]) und es kann infolge Blasenwerfens die MT_k nicht mehr festgestellt werden, außerdem platzt häufig die Kapillare.

Mit Rücksicht auf die bei unseren Versuchen geltenden Kurven erschien zu Beginn unser Unterfangen, in die Kapillare nach dem Augenmaße gleiche Teile der beiden Flüssigkeiten einzufüllen, etwas gewagt, da der Scheitelpunkt der Kurve nie genau bei 50% liegt und der annähernd gerade Teil des Maximums nur wenige Prozent Spielraum besitzt. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß unter unseren Versuchsbedingungen diese theoretischen Schwierigkeiten wegfallen, da in der Kapillare infolge Fehlens von Konvektionsströmungen die gegenseitige Mischung der beiden Flüssigkeiten sich nur auf etwa $^1/_2$ mm beschränkt und das bevorzugte Mischungsverhältnis — also das Maximum in den oben erwähnten Systemen — sich eben innerhalb dieser schmalen Zone einstellt. Ob nun von der einen Flüssigkeit außerdem noch 1 mm oder 10 mm in der Kapillare vorhanden sind, ist für den Ausfall des Versuches völlig gleichgültig. Trotz verschiedenster Mischungsverhältnisse blieb bei unseren diesbezüglichen Versuchen die gefundene Temperatur (MT_k) auf 0,2° genau dieselbe. Daß de facto die gegenseitige Diffusion der beiden Flüssigkeiten nur geringe Ausmaße annimmt, bewiesen wir anschaulich durch den Zusatz eines lipoidlöslichen Farbstoffes (Sudan III) zum Butylalkohol im Gemisch mit Wasser: Nach erreichter MT_k färbte sich nur eine schmale Schichte ($^1/_2$ mm) von der Stelle des verschwundenen Meniskus gegen das Wasser hin schwach rot, während der Butylalkohol stark rot gefärbt, das übrige Wasser jedoch farblos blieb. Der Farbstoffzusatz bewirkte im übrigen keine Änderung der MT_k.

Der Druck scheint auf die MT_k einen nicht ins Gewicht fallenden Einfluß zu haben (*Alexejew*[16]), den man ruhig vernachlässigen kann. Nur extreme Drücke von 600 bis 900 at, die jedoch bei unseren Versuchen nie erreicht werden, bewirken beim Butylalkohol-Wasser eine Erniedrigung von zirka 3°. Bei einigen Versuchen fanden wir in Kapillaren mit geringer und maximaler Füllung hinsichtlich der MT_k keinen Unterschied.

Die meisten Autoren wie *Timmermans*[8], *Rothmund*[9] verwenden zur Bestimmung der MT_k ein längliches Fläschchen mit eingeschliffenem Glasstopfen oder ein Glasröhren mit 6 bis 11 mm Durchmesser und werten die beim Abkühlen auftretende makroskopisch sichtbare Trübung (bei der Entmischung). Zu Vergleichszwecken untersuchten wir einige Paare in derselben Weise und konnten im allgemeinen die gleichen Werte beobachten wie bei der Mikrobestimmung auf dem Heiztisch. Eher sahen wir beim Makroverfahren etwas tiefere Werte, da die ringförmige Trübung makroskopisch etwas später sichtbar werden kann als die ersten Tropfen und der Meniskus bei mikroskopischer Betrachtung. Eine größere Differenz als 1° konnte jedoch nicht beobachtet werden. Zu beachten ist ferner, daß beim Makroverfahren nach dem Erreichen der MT_k bei ansteigender Temperatur infolge der meist verschiedenen Lichtbrechung der Komponenten eine Zone beobachtet wird, die u. a. das Weiterbestehen des Meniskus vortäuschen könnte.

Das beschriebene Mikroverfahren ist ebenso wie das Makroverfahren in dreifacher Hinsicht anzuwenden:

1. Zur Identifizierung von Flüssigkeiten neben Kp, n_D und T_k.
2. Zur Analyse binärer Gemische.
3. Zur Reinheitsprüfung.

Ad 1: Vorbedingung ist hier das Vorhandensein einer bzw. mehrerer Flüssigkeiten, die bei Zimmertemperatur mit der zu prüfenden Flüssigkeit nicht mischbar sind, wobei jedoch beim Erhitzen einmal die MT_k erreicht wird. Es ist klar, daß eine Testflüssigkeit nur für eine bestimmte Anzahl von Proben zu brauchen ist. Folgende Aufstellung ergibt eine kleine Übersicht über die von den vier einstweilen vorgeschlagenen Testsubstanzen erfaßbaren Gruppen von Verbindungen:

1. *Paraffinöl* $n_D = 1{,}4770$ brauchbar für: niedere Alkohole, Ketone, Aldehyde, Phenole.

2. *Glykol* Kp 194,6°, $n_D = 1{,}4294$ brauchbar für: Benzolderivate, Äther, Ester, Aldehyde.

3. *Wasser*. Brauchbar für mittlere Alkohole, Phenol usw.

4. *Benzylalkohol* Kp 207°, $n_D = 1{,}5383$ brauchbar für aliphatische Kohlenwasserstoffe. Sämtliche Flüssigkeiten wurden vor Gebrauch wenn nötig mehrmals destilliert.

Testsubstanz Paraffinöl, n_D 20° = 1,4770.

Substanz	MT_k	n_D
abs. Methylalkohol	192°	n_D 20° = 1,3299
abs. Äthylalkohol	126,5°	n_D 20° = 1,3616
n-Propanol	61,3°	n_D 20° = 1,3855
iso-Propanol	53,3°	n_D 20° = 1,3771
abs. Aceton	64,3°	n_D 20° = 1,3594
Benzylalkohol	102,5°	n_D 20° = 1,5383
o-Kresol	40°	n_D 20° = 1,5446
m-Kresol	64,1°	n_D 20° = 1,5399
p-Kresol	67,1°	n_D 20° = 1,5368
Phenyläthylalkohol	92°	n_D 20° = 1,5313
Eisessig	183,5°	n_D 20° = 1,3740
Anilin	107,1°	n_D 20° = 1,5856
Nitrobenzol	48,1°	n_D 20° = 1,5519

Testsubstanz Glykol, n_D 20° = 1,4302, Kp 194,6°.

Substanz	MT_k	n_D
Benzol	191,9°	n_D 20° = 1,4998
Brombenzol	193,5°	n_D 20° = 1,5602
m-Dichlorbenzol	216°	n_D 20° = 1,5457
Äthylbenzol	244°	n_D 20° = 1,4884
Toluol	219,5°	n_D 20° = 1,4944
o-Nitrotoluol	139°	n_D 20° = 1,5450
m-Nitrotoluol	147,3°	n_D 20° = 1,5454
o-Xylol	230,5°	n_D 20° = 1,5320
m-Xylol	237°	n_D 20° = 1,4975
p-Xylol	240,5°	n_D 20° = 1,4948
Nitrobenzol	119,5°	n_D 20° = 1,5518
Terpentinöl	286°	n_D 20° = 1,4710
Pinen	280°	n_D 20° = 1,4714
Paraldehyd	136,5°	n_D 20° = 1,4044

Testsubstanz Benzylalkohol, n_D 20° = 1,5383.

Substanz	MT_k	n_D
n-Heptan	51,5°	n_D 20° = 1,3870
n-Oktan	54°	n_D 20° = 1,3978
n-Dodekan	70°	n_D 20° = 1,4215
Hexadekan	90,5°	n_D 20° = 1,4341
Paraffinöl	105,5°	n_D 20° = 1,4770

Testsubstanz: Wasser, dest.

Substanz	MT_k	n_D
n-Butylalkohol	128,4°	n_D 20° = 1,4000
iso-Butylalkohol	134,5°	n_D 20° = 1,3960
n-Amylalkohol	188,8°	n_D 20° = 1,4070
iso-Amylalkohol	193°	n_D 20° = 1,4054
tert. Amylalkohol	206,5°	n_D 20° = 1,4040
Phenol	68,5°	—
Anilin	168,5°	n_D 20° = 1,5855
o-Kresol	166,7°	n_D 20° = 1,5446
m-Kresol	148,8°	n_D 20° = 1,5399
p-Kresol	144,1°	n_D 20° = 1,5368
Furfurol	123°	n_D 20° = 1,5229

Bei der Untersuchung von Estern und Äthern beobachteten wir ein Absinken der MT_k bei öfterer Wiederholung des Versuches in ein und derselben Kapillare, wobei die Substanzen naturgemäß längere Zeit der Hitze ausgesetzt waren. Wir schlossen daher auf eine stattgehabte Zersetzung. Reproduzierbare Werte erhält man hier nur bei Berücksichtigung der beim *ersten* Versuch gefundenen MT_k, wobei rasches Erhitzen bzw. Auflegen der Kapillare auf den bereits erhitzten Mikroschmelzpunktapparat zweckmäßig ist. Bei dieser Gruppe von Verbindungen muß bei der Auswahl der Testflüssigkeit darauf Bedacht genommen werden, eine möglichst niedere MT_k zu erhalten. Für Petroleumkohlenwasserstoffe hat z. B. *Chavanne* und *Simon*[17] Anilin als Testsubstanz angegeben. Beim Vergleich der in der Literatur z. B. von *D'Ans* und *Lax*[18] und von *Rothmund*[9] angegebenen Werte mit den von uns erhaltenen zeigt sich im allgemeinen gute Übereinstimmung, nur in einzelnen Fällen finden sich geringe Differenzen — solche sind jedoch auch zwischen den einzelnen Literaturangaben festzustellen. Vermutlich lagen zur Untersuchung Flüssigkeiten verschiedenen Reinheitsgrades vor (siehe ad 3).

Die neue Mikromethode scheint berufen, ihren wohlverdienten Platz neben der Bestimmung des Mikro-Kp, n_D und der T_k einzunehmen. Es vermag eben nur die Anwendung *aller* einschlägigen Mikromethoden — auch mikrochemischer, in Fällen, wo leicht kristallisierte Reaktionsprodukte erhalten werden wie bei den Aldehyden und Ketonen — vollen Erfolg zu garantieren.

Ad 2: Gemische zweier Flüssigkeiten zeigen gegenüber einer Testflüssigkeit bei Änderung der prozentuellen Zusammensetzung (des Gemisches) ein regelmäßiges Ansteigen oder Absinken der MT_k. Auch hier ist in vielen Fällen die MT_k *unabhängig* vom Volumsverhältnis Testflüssigkeit : Gemisch, obwohl es sich hier um ein ternäres System handelt, das sonst häufig Volumsabhängigkeit zeigt (*Pfeiffer*[19]). Mittels Makroverfahren wurde schon eine Reihe von binären und ternären

Gemischen untersucht (darunter auch zwei Flüssigkeiten und eine feste Substanz) wobei die Komponenten pipettiert oder gewogen wurden: *Timmermans*[9, 15], *Jones*[20], *Jones* und *Amstell*[21], *Crismer*[22], *Rosset*[23] u. a. m.

Zur quantitativen Auswertung trägt man in ein Koordinatensystem auf der Abszisse die Prozente des Gemisches, auf den Ordinaten die Temperatur, d. h. die beiden MT_k der Reinsubstanzen ein. Nach Bestimmung weiterer vier bis fünf Punkte, etwa von 25%, 50%, 75%, ist die Kurve — meist erscheint diese nur schwach durchgebogen — genügend genau festgelegt. Für die quantitative Bestimmung eines solchen Gemisches ist in Zukunft nur die Feststellung einer einzigen MT_k mit Paraffinöl als Testsubstanz nötig. An Hand des gewonnenen Temperaturwertes liest man in der Tabelle den Prozentsatz ab — und das mit 0,2 mg Flüssigkeit. Je steiler die Kurve, desto größer ist die Genauigkeit der Bestimmung, da dann die beiden MT_k der Reinsubstanzen weit auseinander liegen (bei 100° Differenz entspricht daher 1° 1%). Bei Methanol-Aceton-Gemischen wurden folgende Werte erhalten:

Methanol %	Aceton %	MT_k bei Paraffinöl als Test
100	0	192°
77,7	22,3	169,5°
75,6	24,4	168,2°
74,6	25,4	165,2°
47,5	52,5	136,5°
24,8	75,2	104,0°
8,7	91,3	81°
0	100	64,3°

Die Differenz der beiden MT_k beträgt 127°, 1° entspricht daher 0,783%. Die Genauigkeit der Bestimmung kann daher, da $^1/_2$°, das ist die praktische Fehlergrenze, 0,39% entspricht, mit etwa 0,4% angegeben werden.

In derselben Weise wurden noch andere Gemische quantitativ untersucht. In der folgenden Tabelle sind die Endpunkte der Kurve, also die MT_k von 0% und 100% der beiden Komponenten angegeben. Die Empfindlichkeit gibt die letzte Spalte rechts wieder: Es ist der $^1/_2$° der MT_k entsprechende Prozentsatz angegeben, wodurch der mögliche Fehler charakterisiert erscheint. Die Testflüssigkeit ist *Paraffinöl*:

von:	MT_k	von:	MT_k	ΔMT_k	Δ%	$^1/_2$° = ? %
91% Essigsäure.	263°	100% Eisessig ...	183°	80°	9	0,055
100% Methanol..	192°	100% Äthanol ...	126,5°	65,5°	100	1,45
100% Anilin	107,1°	100% Nitrobenzol	48,1°	59°	100	0,85
Testflüssigkeit ist *Glykol:*						
100% Benzol	191,9°	100% Nitrobenzol	119,5°	72°	100	0,8

Wie die Tabelle zeigt, läßt sich Wasser in Eisessig mit besonderer Genauigkeit bestimmen ($^1/_2°$ der MT_k entspricht 0,055% Wasser), jedoch mit Paraffinöl nur bis zu etwa 9% Wasser, da bei Gegenwart größerer Wassermengen die MT_k allzu hoch ansteigt. Die n_D-Bestimmung hingegen zeigt pro 1% Wasser nur eine Differenz von 0,0002, so daß der n_D für diesen Fall zur quantitativen Bestimmung unbrauchbar ist (*Jones*[20]).

Für die Untersuchung eines Äthanol-Methanol-Gemisches (mittels Paraffinöl) muß dieses praktisch frei von Wasser sein, bzw. muß jeweils nach demselben Verfahren entwässert werden: Hiezu erhitzt man das zu prüfende Gemisch in einem Röhrchen zuerst mit einigen Körnern CaO zwei Stunden lang auf 120°, hernach gießt man in ein anderes Röhrchen um und erhitzt mit einem Überschuß von Ca-Spänen wieder durch eine halbe Stunde auf 120° und verwendet das Filtrat zur Bestimmung der MT_k.

Gute Dienste leistet die MT_k zur Bestimmung von Äthanol-Wasser-Gemischen. Bekanntlich lassen sich diese schlecht refraktometrisch bestimmen, da die n_D-Kurve bei zirka 85% ein flaches Maximum zeigt und außerdem einer geringfügigen Änderung des n_D eine ziemlich große im Prozentsatz entspricht, es ist also die Empfindlichkeit gering. Es gelang hier, vorderhand mit Paraffinöl als Testsubstanz, Äthanol-Wasser-Gemische von 100% herab bis 85% mit einer Genauigkeit von etwa 0,1% zu bestimmen, wie folgende Tabelle zeigt (die Kurve ist praktisch eine Gerade):

Gemisch		
Äthanol %	+ Wasser %	MT_k gegenüber Paraffinöl
100%	0%	126,5°
95%	5%	157°
90%	10%	190,5°
85%	15%	218°

Es entspricht hier $^1/_2°$ Temperaturdifferenz 0,082% Wasser bzw. Alkohol. Die Auffindung einer oder zweier weiterer Testflüssigkeiten, die auch das übrige Bereich umspannen, sei einer späteren Mitteilung vorbehalten. Beschäftigt haben sich mit dieser Frage: *Mossler*, *Markus*[25], *Rosset*[23].

Ergänzend sei noch bemerkt, daß die MT_k bei Gemischen die n- und iso-Verbindungen enthalten, oder Substituenten in o-, m-, p-Stellung, nach den bisherigen Erfahrungen eine geringe Differenz zeigt und daher nicht erfolgreich zur Gemischanalyse herangezogen werden kann. Für die Identifizierung bei Mitverwendung des n_D ist diese Eigenschaft vielleicht von Vorteil.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß durch Zusatz von Mischungsvermittlern (oder Hinderern) zur Testflüssigkeit die Anwendung derselben erweitert werden kann. Siehe *Timmermans*[3]. Dies gilt sowohl für die Identifizierung als auch für die quantitative Gemischanalyse. Ist z. B. bei einem Flüssigkeitspaar die MT_k infolge zu hoher Temperatur und damit verbundener Zersetzung nicht realisierbar, kann ein be-

stimmter Prozentsatz einer dritten Flüssigkeit eine Erniedrigung der MT_k verursachen und umgekehrt: Es bewirkt z. B. ein Zusatz von Benzoesäure zu Benzaldehyd, daß dieser sich nicht mehr mit Paraffinöl mischt, was er im reinen Zustand bei Zimmertemperatur tut. Gemische von Benzaldehyd + Benzoesäure zeigen eine MT_k bis gegen 100°! Es ist jedoch bei solchen Versuchen Vorsicht am Platze, da bei Gegenwart von drei bzw. sogar vier Flüssigkeiten (z. B. bei der Gemischanalyse) die Verhältnisse kompliziert und unübersichtlich werden und die Gefahr besteht, daß das System hinsichtlich des Verhältnisses von Probe: Testsubstanz volumabhängig wird, wie dies bei obigem Beispiel der Fall ist. Da gerade die Einfachheit die Stärke unserer Methode ist, halten wir es derzeit nicht für günstig, durch Wägungen das Ganze zu komplizieren, obwohl es nach geringer Erhöhung des Kapillardurchmessers und Anwendung der Mikrowaage ohne weiteres möglich wäre, bei solchen ternären Gemischen z. B. mit einem Gewichtsverhältnis 1 : 1 (Test: binärem System) zu arbeiten. Es würden dadurch reproduzierbare Werte erhalten. Bezüglich der dritten zugesetzten Substanz wurde die Regel aufgestellt, daß diese mit der Testsubstanz nicht unbeschränkt mischbar sein darf, sonst wird das System volumabhängig: bei Oktanol-wäßriger Äthanol ist letzterer mischbar mit dem Oktanol, es läßt sich daher die quantitative Bestimmung ohne Wägung nicht durchführen. Hingegen sind beim System: Paraffinöl-Methyl- + Äthylalkohol, beide Alkohole bei Zimmertemperatur mit dem Paraffinöl nicht mischbar, daher eignet sich das System gut zur quantitativen Bestimmung.

Über Zumischsubstanzen zur Änderung der MT_k berichtet eine Anzahl von Autoren z. B. *Timmermans*[8], *Pfeiffer*[19], ebenso *Traube* und *Neuberg*[16].

Ad 3: Vorbedingung für die Verwendung der MT_k zur Reinheitsprüfung von Flüssigkeiten ist, daß die Verunreinigung gegenüber der Reinsubstanz eine wesentlich verschiedene MT_k besitzt, so daß auch bei geringen Prozentzahlen der Verunreinigung ein entsprechender Ausschlag der MT_k erhalten wird. In zahlreichen Fällen wird die Reinheitsprüfung mit der quantitativen Bestimmung zusammenfallen. Im folgenden seien einige Beispiele angegeben:

Verunreinigte Substanz: MT_k	MT_k der Reinsubstanz	Testflüssigkeit
Benzylalkohol techn. . 75°	105,5° Benzylalkohol rein	Paraffinöl
Sulfitsprit absol. .....110,5°	126,5° Äthylalkohol absol.	Paraffinöl
Spiritus vergällt mit 2% Benzin, absolut. 111°	126,5° Äthylalkohol absol.	Paraffinöl
Benzaldehyd verunreinigt mit Benzoesäure bis.. 100°	Benzaldehyd rein < 20°	Paraffinöl
Benzol techn..... 218,5°	191,9° Benzol rein	Glykol
Anilin bräunlich ..... 108,5°	107,7° Anilin rein	Glykol

Wir sehen aus diesen Beispielen, daß einzelne Verunreinigungen stark, andere wiederum kaum auf die MT_k einwirken. Der Benzylalkohol mußte dreimal destilliert werden, um den richtigen Wert (kontrolliert durch den Siedepunkt und Brechungsindex) zu erhalten.

Auch ätherische und fette Öle ebenso wie technische Produkte können bequem in dieser Weise auf Reinheit geprüft werden. Siehe *Crismer*[27], *Louise*[28], *Olivari*[29], *Grimme*[30].

Der Ausbau dieser hier skizzierten Identifizierungsmethode und die Aufstellung von Tabellen unter Mitverwendung von Mikroschmelzpunkt und Mikrobrechungsindex sei einer späteren Veröffentlichung vorbehalten, ebenso die Verwendung weiterer Testflüssigkeiten wie Gemischen oder Lösungen fester Verbindungen zwecks Herauf- oder Herabsetzung ihrer Mischungsaffinitäten. Desgleichen sollen in einer weiteren Arbeit die Gemischanalysen auf eine breitere Basis gestellt und die Reinheitsprüfungen vermehrt werden.

Zusammenfassung.

Die kritische Mischungstemperatur (MT_k) wird in Kapillaren von 0,9 bis 0,3 mm Dicke auf dem Mikro-Schmelzpunktsapparat *(Kofler)* bestimmt, wobei nach dem Einfüllen der beiden Komponenten erhitzt wird. Man beobachtet bei einer bestimmten Temperatur das Verschwinden des Meniskus — die MT_k ist erreicht. Beim Abkühlen erscheint — praktisch bei derselben Temperatur — der Meniskus wieder. Dieser Punkt wird nun gewertet. Verwendbar ist diese einfache Methode — 0,2 mg genügen für eine Bestimmung —:

1. zur Identifizierung von Flüssigkeiten, wobei eine Testsubstanz und die Probe zu etwa gleichen Teilen eingefüllt werden. Als Testsubstanzen werden folgende vorgeschlagen, die sich für gewisse Gruppen organischer Flüssigkeiten eignen:

a) *Paraffinöl* für niedere Alkohole, Ketone, Aldehyde, Kresole;
b) *Glykol* für Benzol und Derivate, Aldehyde, Äther, Ester;
c) *Wasser* für mittlere Alkohole, Phenol;
d) *Benzylalkohol* für aliphatische Kohlenwasserstoffe;

2. zur quantitativen Bestimmung von Gemischen. Diese zeigen je nach der perzentuellen Zusammensetzung mit einer Testsubstanz verschiedene MT_k. Testsubstanzen und Probe werden zu etwa gleichen Volumsteilen (ohne Wägung) verwendet. An Hand eines mit bekannten Gemischen aufgestellten Diagramms erhält man den Prozentsatz der Probe mittels einer einzigen Bestimmung. Dies um so genauer, je mehr die MT_k der Komponenten differiert;

3. zur Reinheitsprüfung und als Kennzahl technischer, pflanzlicher und tierischer Produkte.

Literatur.

[1] *R. Fischer*, Mikrochem. **28**, 173 (1940).
[2] *R. Fischer*, Die Chemie **55**, 244 (1942).
[3] *R. Fischer* und *T. Reichel*, Mikrochem. **31**, 102 (1943).
[4] *R. Fischer* und *G. Kocher*, Mikrochem. **32**, 173 (1944).
[5] *L. Kofler* und *H. Ruess*, Chemie der Erde **11**, 590 (1938).
[6] *L. Kofler*, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische, Innsbruck (1947).
[7] *L. Kofler*, Mikrochem. **15**, 242 (1934).
[8] *S. J. Timmermans*, Z. physik. Chem. **58**, 129 (1907).
[9] *V. Rothmund*, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung (1907).
[10] *W. Alexejew*, Z. physik. Chem. **26**, 465 (1898).
[11] *V. Rothmund*, Z. physik. Chem. **26**, 433 (1898).
[12] *O. Massom*, Z. physik. Chem. **7**, 500 (1891).
[13] *F. Guthrie*, Phil. Mag. **18**, 29 und 499 (1884).
[14] *I. P. Kuenen* und *W. O. Robson*, Z. physik. Chem. **28**, 347 (1899).
[15] *S. J. Timmermans*, Z. Elektrochem. **12**, 644 (1906).
[16] *W. Alexejew*, J. russ. physik.-chem. Ges. **13**, 558 (1882).
[17] *G. Chavanne* und *J. Simon*, C. r. de l'Académie des sciences **169**, 70 (1919), zit. n. C. 1919, IV 789.
[18] *J. D'Ans* und *E. Lax*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Verlag Springer, Wien 1944.
[19] *Pfeiffer*, Z. physik. Chem. **9**, 444 (1892).
[20] *D. C. Jones*, Journal of the Chem. Soc. London, **123**, 1374, 1384 (1923), zit. n. C. **1924**, I 1139.
[21] *D. C. Jones* und *S. Amstell*, Journal of the Chem. Soc. London, Jg. **1930**, S. 1316, zit. n. C. **1930**, II 3060.
[22] *L. Crismer*, Bull. Soc. Chim. Belge, **18**, 18 (1904), C. **1904**, I 1479.
[23] *H. Rosset*, Ann. chim. anal. Appl. **18**, 49 (1913), C. **1913**, II 1815.
[24] *Schreinemakers* Z. physik. Chem. **23**, 417 (1897); **29**, 597 (1899).
[25] *M. Mossler*, Österr. Jahrb. f. Pharm., **15**, 74 (1914).
[26] *Traube* und *Neuberg*, Z. f. physikal. Chem., **1**, 509 (1887).
[27] *L. Crismer*, Bull. de l'Académie Royale Belge **30**, 97 (1907).
[28] *E. Louise*, C. r. de l'Académie sciences, **145**, 183 (1907), C. **1907**, IV 1455; **149**, 284 (1909), C. **1909**, IV 1384; **150**, 526 (1910), C. **1910**, I 1557.
E. Louise, Journal de Pharm. et Chim., (7) **3**, 377.
[29] *F. Olivari*, Staz. sperim. agrar. ital., **50**, 305 (1918), C. **1918**, II 866.
[30] *Grimme*, Seifensiederzeitung **46**, 385, 379 (1919).

Aus der Lenzinger Zellwolle- und Papierfabrik A.-G., Lenzing, Oberösterreich.

Eine kolorimetrische Bestimmung kleiner Formaldehydmengen mittels Chromotropsäure.*

Von

Theodor Kleinert und **Eugen Srepel.**

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 11. August 1947.)

Die Farbreaktionen des Formaldehyds mit verschiedenen organischen Substanzen werden seit langer Zeit als Grundlage zur kolorimetrischen Bestimmung kleiner Formaldehydmengen benutzt. Ältere Methoden verwenden die Farbreaktionen, die Formaldehyd mit schwefelsauren Lösungen von Morphin[1] und anderen Opiumalkaloiden[2] liefert. *Buchanan* und *Schryver*[3] benützen zur Bestimmung die fuchsinrote Färbung, die Formaldehyd mit Phenylhydrazin und Kaliumferricyanid bildet. *Collins* und *Hanslik*[4] bestimmen kleine Mengen von freiem Formaldehyd mittels alkalischer Phloroglucinlösung. *Hambusin*[5] verwendet zur Formaldehydbestimmung die Kondensation mit β-Naphthol in schwefelsaurer Lösung. Zahlreiche Methoden[6] benutzen zur kolorimetrischen Formaldehydbestimmung die Reaktion mit fuchsinschwefeliger Säure in verschiedenen Ausführungsformen. Nach einer neueren Methode[7] können bei der Be-

---

* Die vorliegende Untersuchung wurde im Herbst 1944 abgeschlossen, konnte aber bisher nicht veröffentlicht werden.

[1] *F. Bonnet* jun., J. Amer. chem. Soc. **27**, 601; Chem. Ztl. **1905 II**, 76.

[2] *Ch. Fulton*, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **3**, 200 (1931); Chem. Zbl. **1931 II**, 1457.

[3] *Buchanan* und *Schryver*, Pharm. Ztg. **1905**, 920; Chemiker-Ztg. **35**, 1128 (1911).

[4] *Collins* und *Hanslik*, J. biol. Chemistry **25**, 231 (1916).

[5] *J. M. Hambusin*, Bull. Soc. chim. Belgique **46**, 519 (1937); Chem. Zbl. **1938 I**, 2934.

[6] *J. Doeuvre*, Chem. Zbl. **1929 I**, 2631; *K. Fischbeck* und *L. Neundeubel*, Z. analyt. Chem. **104**, 81 (1936).

[7] *W. J. Blaedel* und *F. E. Blacet*, Chem. Zbl. **1942 I**, 1031; Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **13**, 449 (1941).

stimmung des Formaldehyds mittels des *Schiff*schen Reagens[7a] fremde Aldehyde bis zur 50fachen Menge des Formaldehyds in der Lösung vorhanden sein.

Die zuletzt genannte Methode hat nach Angabe der Autoren eine Erfassungsgrenze von 0,02 mg Formaldehyd in 5 ccm Lösung. Die auftretenden Färbungen werden mit jenen, die unter Anwendung gleichzeitig hergestellter Vergleichslösungen erhalten werden, frühestens zwei Stunden nach Zugabe des Reagens verglichen.

Bei unseren Untersuchungen sollte nach einer Methode gesucht werden, die die Erfassung von Formaldehyd in Mengen von einigen Gamma und bei erheblichen Überschüssen fremder Aldehyde gestattet. *E. Eegriwe*[8] hat vor einigen Jahren eine qualitative Farbreaktion des Formaldehyds mit Chromotropsäure (1,8-Dioxynaphthalin-3, 6-disulfosäure) beschrieben. Er fand, daß beim Erwärmen von Formaldehyd mit Chromotropsäure in stark schwefelsaurer Lösung eine charakteristische violettrosa Färbung entsteht, während zahlreiche andere Aldehyde keine Reaktion geben.

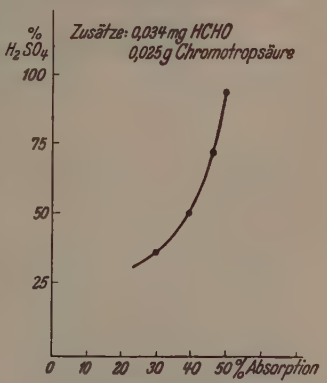


Abb. 1. Einfluß der Schwefelsäurekonzentration.

Bei Versuchen, die erwähnte qualitative Bestimmungsmethode zur quantitativen Erfassung kleiner Formaldehydmengen neben anderen Aldehyden anzuwenden, ergaben sich erhebliche Schwankungen der Farbintensitäten, die eine Anwendbarkeit der Methode für quantitative Zwecke zunächst fraglich erscheinen ließen. Es mußte daher nach Bedingungen gesucht werden, bei welchen Reaktionsstörungen vermieden und reproduzierbare Werte erhalten werden können. Zu diesem Zwecke wurden in Versuchsreihen die Einflüsse der Schwefelsäure- und Chromotropsäurekonzentrationen, sowie der Temperatur und Erhitzungsdauer bei reinen Formaldehydlösungen sowie in Anwesenheit fremder Aldehyde untersucht.

Die Konzentration der Schwefelsäure spielt bei der Bestimmung des Formaldehyds mit Chromotropsäure eine bedeutende Rolle. Eine 25%ige Schwefelsäure gibt keine merkbare, eine 96%ige dagegen die tiefste Färbung (Abb. 1). Wir entschlossen uns für die Verwendung einer 72%igen Schwefelsäure, die bereits von *E. Eegriwe* verwendet worden war, da die Farbtiefe bei dieser Konzentration ausreichend ist und der

[7a] Fuchsinbisulfitlösung.

[8] *E. Eegriwe*, Z. analyt. Chem. **110**, 22 (1937).

störende Einfluß der konzentrierten Schwefelsäure, der bei Gegenwart einiger fremder Stoffe, in Erscheinung tritt, auf diese Weise ausgeschaltet werden kann.

Die Konzentration der zugesetzten Chromotropsäure ist von geringem Einfluß (Abb. 2). Bei größeren Zusätzen als 0,01 g auf 100 ccm Schwefelsäure erhöht sich die Farbintensität nur um geringe Werte; dagegen zeigt sich bei kleineren Zusätzen als 0,01 g ein deutlicher Abfall der Farbtiefe. Es ist ratsam, mit einem größeren Überschuß an Chromotropsäure von mindestens etwa 0,05 g auf 100 ccm Schwefelsäure zu arbeiten, besonders wenn fremde Aldehyde in der Probe anwesend sind. Anstatt feste Chromotropsäure der schwefelsauren Probelösung zusetzen, verwenden wir eine 1%ige Chromotropsäurelösung in 72% Schwefelsäure. Diese Lösung soll stets frisch zubereitet sein, da beim Stehen nach einigen Tagen eine Farbvertiefung der Lösung erfolgt.

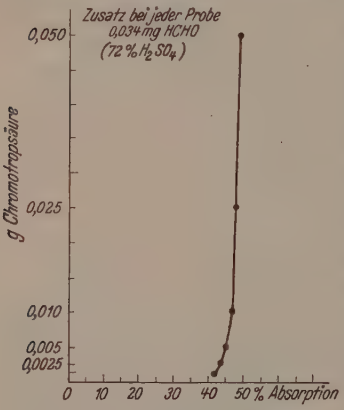


Abb. 2. Einfluß der Chromotropsäurezusätze.

Bei einer Temperatur von 60° C und einer Erhitzungsdauer über 15 Minuten bleibt die Farbintensität konstant. Versuche, bei welchen die Erhitzungsdauer bis zu 2 Stunden ausgedehnt wurde, ergaben keine wesentliche Farbvertiefung. Die Steigerung der Erhitzungstemperatur von 60° auf 100° C hat keinen wesentlichen Einfluß auf die Farbtiefe.

Die Versuche wurden nach der Kompensationsmethode mittels des lichtelektrischen Kolorimeters nach Dr. *B. Lange* vorgenommen. Bei Benutzung dieses Gerätes liegt der günstigste Arbeitsbereich der Methode bei Formaldehydgehalten zwischen 0,002 und 0,05 mg pro 100 ccm des Reaktionsgemisches. Dabei beträgt die Fehlergrenze etwa 2 bis 5% der gefundenen Werte.

Zahlreiche fremde Aldehyde stören auch bei Anwesenheit größerer, den Formaldehydgehalt der Proben wesentlich übersteigender Mengen die Reaktion nicht. Nach Angabe von *E. Eegriwe* bleibt eine Reaktion der Chromotropsäure mit folgenden Aldehyden aus: Acet-, Propion-, Butyr-, Isobutyr-, Isovaleraldehyd, Önanthol, Crotonaldehyd, Chloralhydrat, Glyoxal sowie aromatischen Aldehyden. Diese Befunde konnten von uns, soweit sie nachgeprüft wurden, bestätigt werden. Wir fanden weiter, daß Furfurol bis etwa zum 500fachen des vorhandenen Formaldehyds die Reaktionsergebnisse nicht stört. Bei höheren Furfurolkonzentrationen erfolgt ein geringer Abfall der Farbintensität, wie aus

den Beispielen der Zahlentafel ersichtlich ist. Nach 24stündigem Stehen der Probe erhöht sich jedoch der gemessene Farbwert um etwa 10% über den der tatsächlichen Formaldehydkonzentration entsprechenden Wert. Die Ursache dieser Erscheinung ist der Polymerisation des Furfurols unter dem Einfluß der starken Schwefelsäure zuzuschreiben.

Formaldehyd mg pro 100 ccm	Furfurol mg pro 100 ccm	% Absorption	
		ohne Furfurol-Zusatz	mit Furfurol-Zusatz
0,003	2,41	11,2	11,0
0,006	2,41	16,5	16,0
0,006	4,82	16,5	16,0
0,006	9,64	16,5	16,0
0,015	2,41	29,5	29,0
0,015	4,82	29,5	29,0
0,015	9,64	29,5	29,0
0,015	12,1	29,5	28,0

Zur Durchführung der Bestimmung hat sich folgende Ausführungsform als praktisch erwiesen:

In einem hohen, 150 ccm fassenden Becherglas werden 90 ccm 76%iger Schwefelsäure auf 60° C vorgewärmt. Zu der warmen Lösung werden 5 ccm der frisch bereiteten 1%igen Chromotropsäurelösung in 72%iger Schwefelsäure und dann unter ständigem Umrühren mit einem Glasstab 5 ccm der auf Formaldehyd zu prüfenden Lösung hinzugefügt. Die Probemenge soll etwa 15 bis 30 Gamma Formaldehyd enthalten. Falls die Probelösung konzentrierter ist, wird eine geringere Probemenge verwendet und der Fehlbetrag auf 5 ccm durch Wasser ersetzt. Das Becherglas mit dem Reaktionsgemisch wird nun in ein auf 60° C vorgewärmtes Wasserbad gebracht und unter häufigem Umrühren 20 Minuten lang auf diese Temperatur erwärmt. Das Gefäß samt Inhalt wird dann in kaltem Wasser rasch abgekühlt, einige Zeit stehengelassen, um eventuell vorhandene Luftbläschen zu entfernen. Sodann wird der Farbton mit dem einer Vergleichslösung, die bei bestimmtem Formaldehydgehalt und Zusatz des Reagens unter gleichen Bedingungen behandelt worden war, in einem beliebigen Kolorimeter verglichen. Beim Arbeiten mit einem lichtelektrischen Kolorimeter nach *Lange* verwendet man zur Füllung der zweiten Küvette eine 72%ige Schwefelsäure oder eine Chromotropsäurelösung in 72%iger Schwefelsäure von gleichem Chromotropsäuregehalt wie im formaldehydhaltigen Reaktionsgemisch und arbeitet mit einer empirisch ermittelten Eichkurve.

Zusammenfassung.

Die von *E. Eegriwe* beschriebene qualitative Farbreaktion von Formaldehyd mit Chromotropsäure in konzentrierter Schwefelsäure wurde zur

kolorimetrischen Bestimmung kleiner Mengen Formaldehyd ausgearbeitet. Beim Arbeiten mit dem lichtelektrischen Kolorimeter nach *B. Lange* liegt die Erfassungsgrenze bei 0,002 mg Formaldehyd pro 100 ccm des Reaktionsgemisches. Die Methode eignet sich zur Bestimmung kleiner Mengen Formaldehyd neben anderen Aldehyden, beispielsweise auch neben Furfurol. Furfurol kann bis zum 500fachen der zu bestimmenden Formaldehydmenge ohne Störung zugegen sein.

Aus dem Laboratorium der Vitale-Costato S. A., Faenza.

Eine Bestimmung der flüchtigen Säuren in Wein mittels der Apparatur von Pregl-Parnas.

Von

F. Pavelka und **L. Montini.**

(Eingelangt am 9. September 1947.)

Die Bestimmung der flüchtigen Säuren in Wein ist in der kommerziellen Praxis von größter Bedeutung, da deren Ergebnis, abgesehen von der gesetzlichen Begrenzung des zulässigen Wertes, oft wertvolle Aufschlüsse über die Behandlung der Weine im Kellereibetrieb zu liefern imstande ist.

Die Methode und die Apparatur zur Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein sind konventionell festgelegt.[1] Es handelt sich um eine Wasserdampfdestillation, welche durch Normung der verwendeten Geräte und der Leitung des Destillationsvorganges selbst vergleichbare Resultate gibt. Es werden 50 ccm Wein der Analyse unterworfen, wobei nach der deutschen Methode sofort mit dem Einleiten des Wasserdampfes begonnen wird und die Probe während der 50 Minuten dauernden Destillation durch zweckentsprechendes Erhitzen auf die Hälfte eingedampft wird, während die italienische Methode so vorgeht, daß zuerst die Hälfte der Probe abdestilliert wird, worauf man die Wasserdampfdestillation so leitet, daß keine Erhöhung des Probevolumens eintritt. Beide Methoden destillieren 200 ccm in die Vorlage und titrieren, die deutsche Methode nach Erhitzen bis zum beginnenden Sieden, mit n/10 Natronlauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator.

Diese Art der Bestimmung erfordert also theoretisch eine Stunde Zeit, wobei in Betracht zu ziehen ist, daß bei den Praktikern die Tendenz herrscht, die Destillationszeit für Betriebsanalysen lieber stark zu erhöhen als auch nur um einige Minuten zu verkürzen.

Wir sahen uns vor die Aufgabe gestellt, die flüchtigen Säuren im Wein in einem industriellen Prozeß mit sehr rasch ablaufendem Zyklus in großen Serien zu bestimmen. Dazu war nun die klassische Methode wegen

[1] Siehe hiezu: *Berl-Lunge*, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Bd. V, S. 228. Berlin 1934. — *G. Vittorio Villavecchia*, Trattato di chimica analitica applicata, Bd. II, S. 264. Milano 1943.

ihres Zeitaufwandes zu langsam; dabei ist nicht nur die Destillationszeit in Rechnung zu ziehen, sondern auch die Zeit, die nach jeder Bestimmung für das Zerlegen, Reinigen und Wiederzusammensetzen der Apparatur nötig ist.

Wir besitzen nun in der von *Pregl* angegebenen, von *Parnas* und *Wagner* modifizierten Mikrokjeldahlapparatur[1] ein Instrument, das, generell betrachtet, gerade für Serienanalysen, die auf einer Wasserdampfdestillation beruhen, in vorzüglichem Maße geeignet ist. Besonders fällt für die Zeitersparnis eins Gewicht, daß der Apparat nach der an und für sich kurzen Bestimmungszeit sofort für die nächste Bestimmung bereit ist. Auf die Beschreibung des Apparates verzichten wir, da wir denselben wohl als allgemein bekannt ansehen können.[2]

Wir haben zunächst eine Reihe von Blindproben ausgeführt, die das Vorhandensein etwaiger prinzipieller Fehler des Verfahrens erweisen konnten.

In Tabelle 1 ist eine Reihe von Bestimmungen in einer Lösung folgender Zusammensetzung angeführt:

1000 ccm Wasser,
5 g Weinsäure, puriss. crist.,
0,006 g Tannin,
0,3 g Glyzerin.

Tabelle 1. Probevolumen: 10 ccm.

Nr.	Destillat ccm	Destillationszeit	Flüchtige Säuren g/l	Nr.	Destillat ccm	Destillationszeit	Flüchtige Säuren g/l
13	40	7′ 30″	0,018	20	40	7′ 30″	0,024
14	50	9′ 30″	0,024	21	50	10′ 30″	0,027
15	60	10′ 30″	0,039	22	60	13′	0,030
16	70	11′	0,042	23	70	14′	0,033
17	80	12′	0,045	24	80	15′	0,042
18	90	14′	0,048	25	90	16′ 30″	0,048
19	100	18′	0,048	26	100	18′	0,048

Wie die erhaltenen Werte zeigen, erhält man Blindwerte, die ungefähr proportional der Menge des Destillats sind. Jedenfalls sind diese Werte sehr klein und bei der endgültig vorgeschlagenen Menge von Destillat (65 ccm) beträgt der Blindwert ungefähr 3% der im Wein höchstens zugelassenen Menge an flüchtiger Säure. Diese Differenz verliert aber ihre Bedeutung, wenn man sie mit den Blindversuchen (13 bis 19 in Tabelle 1, ausgeführt mit destilliertem Wasser) und insbesondere mit den Bestimmungen der flüchtigen Säuren im Destillationsrückstand der offiziellen Methode (Tabelle 2) vergleicht.

[1] *I. K. Parnas* und *R. Wagner*, Biochem. Z. **125**, 253 (1921).

[2] *Pregl-Roth*, Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl., S. 106. Berlin 1935.

Tabelle 2. Bestimmung der flüchtigen Säuren im Destillationsrückstand der offiziellen Methode. Probevolumen 10 ccm.

Nr.	Destillat ccm	Destillationszeit	Flüchtige Säuren g/l
6	40	6′ 30″	0,18
7	50	9′ 30″	0,20
8	60	12′	0,20
9	70	14′	0,21
10	80	15′	0,22
11	90	16′	0,23
12	100	16′	0,23

Wir können daraus ersehen, daß der Rückstand nach der offiziellen Bestimmungsmethode durchschnittlich fünfmal mehr flüchtige Säuren enthält, als einer Blindprobe entspricht.

Es wurden eine Anzahl von Bestimmungen (über 50) in verschiedenen Weinproben mit einem Alkoholgehalt von 7%, 14%, 25,1% ausgeführt und dabei die Menge des Destillats von 40 bis 100 ccm variiert. Tabelle 3 ist ein Beispiel einer solchen Versuchsreihe.

Tabelle 3. Bestimmung der flüchtigen Säuren in Funktion des Destillatvolumens. Probevolumen 10 ccm. Alkoholgehalt der Probe 25,10%. Flüchtige Säuren 2,32.

Nr.	Destillat ccm	Destillationszeit	Flüchtige Säuren, off. g/l
34	40	9′	1,73
35	50	10′	2,08
36	60	11′	2,24
37	70	12′ 20″	2,47
38	80	14′ 45″	2,61
39	90	19′ 10″	2,54
40	100	19′	2,80

Durch graphische Interpolation haben wir als richtige Destillatmenge 65 ccm bestimmt, d. h. jene Destillatmenge, bei der im Mittel über große Bestimmungsreihen die Werte unserer Methode mit der offiziellen Methode übereinstimmen, ohne vorläufig aus den Werten der Tabelle 2 Schlußfolgerungen ziehen zu wollen.

Wir haben nun an acht Weinproben Parallelanalysen durchgeführt, und zwar je fünf Analysen mit 55, 60, 65 ccm Destillat für jede der Weinproben. Der mittlere prozentische Fehler betrug

bei 55 ccm Destillat ..... — 7,84%,
„ 65 „ „ ..... ± 0,00%,
„ 75 „ „ ..... + 19,37%.

Dieses Ergebnis steht also in vollkommener Übereinstimmung mit den Versuchen, von denen Tabelle 3 ein Beispiel darstellt.

Um die Brauchbarkeit des angewendeten Verfahrens zu überprüfen, haben wir eine große Anzahl von Serienanalysen (über 200) ausgeführt, von denen wir einen Teil in Tabelle 4 zusammengestellt haben.

Tabelle 4. Beleganalysen.
Probevolumen 10 ccm. Destillatvolumen 65 ccm.

Nr.	Alkoholgehalt der Probe %	Destillationszeit im Mittel	Flüchtige Säuren, off. Meth. g/l	Flüchtige Säuren gefunden g/l	Nr.	Alkoholgehalt der Probe %	Destillationszeit im Mittel	Flüchtige Säuren, off. Meth. g/l	Flüchtige Säuren gefunden g/l
60	20,0	11′	0,85	0,82	120	10,0	12′	0,30	0,26
61				0,77	121				0,28
62				0,81	122				0,28
63				0,80	123				0,28
64				0,80	124				0,28
75	20,0	10′ 30″	1,76	1,86	135	10,10	12′	0,83	0,81
76				1,85	136				0,89
77				1,87	137				0,95
78				1,80	138				0,95
79				1,81	139				0,95
90	14,60	11′ 30″	0,55	0,53	150	5,0	10′ 30″	0,058	0,060
91				0,53	151				0,060
92				0,55	152				0,060
93				0,55	153				0,060
94				0,56	154				0,060
105	14,90	11′	1,40	1,38	165	5,20	13′	0,29	0,32
106				1,38	166				0,30
107				1,33	167				0,32
108				1,39	168				0,31
109				1,42	169				0,31

Der Arbeitsvorgang ist der denkbar einfachste: 10 ccm der zu prüfenden Probe werden durch das Trichterchen in den Destillierkolben des *Pregl-Parnas-Wagner*schen Apparates eingeführt und zweimal mit 2 bis 3 ccm destillierten Wassers nachgespült. Hierauf wird die Verbindung des Dampfentwicklers, in welchem sich das Wasser bereits im Sieden befindet, mit dem Rezipienten hergestellt und bei lebhaftem Dampfstrom so lange destilliert, bis 65 ccm Destillat übergegangen sind. Die Destillation wird dann durch Entfernen der Heizquelle unter dem Dampfentwickler unterbrochen und der Inhalt des Destillierkölbchens durch Anblasen des Rezipienten in diesen übergeführt. Der Apparat kann sofort die nächste Probe aufnehmen; nur im Falle sehr hoher Essigsäurewerte blasen wir durch zwei Minuten Wasserdampf durch die Apparatur, bevor wir mit der nächsten Analyse beginnen.

Die Titration des Destillats erfolgt mit einer in 0,05 ccm geteilten Bürette und n/50 Natronlauge, welcher 1 g Phenolphthalein je Liter zugefügt ist. Diese Natronlauge wird aus n/10 Natronlauge durch Verdünnen jeweils für 2 bis 3 Tage hergestellt.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Methode zur Bestimmung der flüchtigen Säuren in Wein oder weinähnlichen Getränken unter Anwendung des Apparates von *Pregl-Parnas-Wagner* beschrieben.

2. Die angeführten Beleganalysen erlauben den Schluß, diese Arbeitsweise als der offiziellen Methode mindestens gleichwertig zu erachten, wobei aber die große Zeitersparnis und die Bequemlichkeit der Methode bei Ausführung großer Reihen von Analysen das Abgehen von der klassischen Methode rechtfertigen.

Contribution from the Department of Chemistry, Purdue University, Lafayette Indiana.

Volumetric Microdetermination of Water in Minerals.

By

C. L. Rulfs.

With 2 figures.

(Received October 16, 1947.)

The micromethod of *Hybbinette* and *Benedetti-Pichler*[1] for the determination of water in minerals by a modification of the *Brush* and *Penfield* technique was found to give uniformly excellent results. The method, however, involves a considerable expenditure of time inasmuch as a number of manipulations, including four weighings, are required. For the purpose of simplifying the manipulations and shortening the procedure, the author has used a modified apparatus and employed the *Karl Fischer* reagent to give a volumetric determination of the water. The electrometric determination of the end point, which has been shown to be vastly superior to the visual method with this reagent in macro work, is the *only* feasible method on a microscale. The initial step of expelling the water from the mineral by ignition is retained both because it is safer from the standpoint of avoiding possible interfering reactions of the mineral constituents with the reagent and because it was felt that the removal of the water by this technique would more likely be quantitative than by any possible extraction techniques. The modified procedure, thereby, is still designed to yield the "total" water content. The apparatus changes and the use of a volumetric method for the final determination of the water result in a considerable simplification of the manipulations and in the elimination of two weighings per determination. The resulting saving of time will more than justify the relatively simple apparatus requirements wherever more than a few determinations are required.

---

[1] *A. G. Hybbinette* and *A. A. Benedetti-Pichler*, Mikrochem. **30**, 23 (1942).

Apparatus.

The sample is ignited in a *Pregl* micromuffle.[2] A burner directed against the short leg ("*L*" of figure 1) of the muffle, in the usual manner, serves to circulate a gentle current of air over the sample. This fact, together with the fact that the boat containing the sample is placed as near to the exit of the ignition tube, "*T*", as possible, serves to ensure the quantitative expulsion of the water into the collecting tube, "*A*". Tube "*A*" is constructed from 12 to 14 mm inside-diameter resistance glass selected such as to slide loosely over the exit of the ignition tube. A 7,5 cm length is constricted near its center to about 6 mm. The open end is flared and fire-polished. The opposite end is sealed to a 5 cm length of 6 to 8 mm outside-diameter tubing, "*a*". In operation, an air-blast is directed at the constriction, "*b*", to ensure the quantitative condensation of the evolved water at this point.

Koch microburettes of the reservoir type are most useful for the storage and dispensing of both the alcoholwater solution and the *Karl Fischer* reagent. $5 \times {}^{1}/_{100}$ ml burettes having 2 liter reservoirs are preferable. All air inlets or outlets should be adequately protected by drying tubes containing a good desiccant (calcium chloride is quite inadequate). The burette tips should be long enough to extend easily to the bottom of the titration cell. The tips are fitted with a small rubber stopper chosen to fit the central opening of the titration cell. This gives a convenient means of positioning the burette in the cell during a titration. When not in use, the burette tips are protected by a slender glass test tube held in place by these same stoppers.

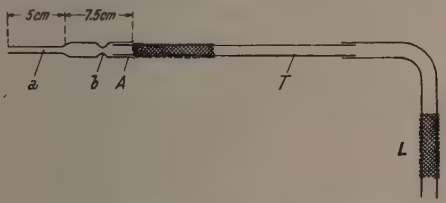


Fig. 1. *Pregl* muffle with water collecting tube.

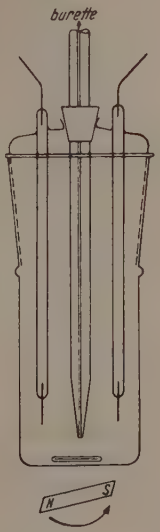


Fig. 2. Titration cell.

The titration cell (figure 2) is constructed of 30 to 36 mm outside-diameter resistance glass, and measures about 90 to 100 mm in overall height. The bottom is best made flat, but with a rounded edge in order to function most efficiently with the magnetic stirrer. The top bears a

standard-taper ground glass cap. The cap-closure must provide four outlets. Two of these carry 26 gauge (0,405 mm d.) platinum wire electrodes for the electrometric end point determination. These may be led in either by sealing through two glass tubes with platinum wires sealed into their ends (the contact being made by filling the tubes with mercury), or by directly sealing in longer lengths of wire with the aid of uranium glass beads. These leads should be positioned toward the outer edge of the cell, and on more or less opposite sides. The electrodes should extend to within approximately 6 to 10 mm of the cell bottom. A central opening, consisting of a raised lip with a beaded edge, is designed to accommodate the burette tip with its rubber stopper. Its diameter should be from 8 to 12 mm in size, depending upon the burette used. A fourth opening is necessary to permit the escape of air as titrant is added. This may consist simply of a small nipple drawn out from the cap; the end of the nipple is broken off in such a fashion as to leave only a fine capillary opening. Alternatively, one may seal on a short length of glass tubing which can be connected to a drying bulb.

The electrical circuit used may depend upon the particular apparatus available to the individual worker. A vacuum tube voltmeter (or other) type of circuit having a minimum sensitivity of full-scale deflection for 30 to 40 millivolts is usable. The "magic-eye" (electron-ray tube tuning indicator) circuit of *McKinney* and *Hall*[3] as modified by *Levy*, *Murtaugh*, and *Rosenblatt*[4] is quite satisfactory. A *Beckman* p_H meter has been used by *Almy*, *Griffin*, and *Wilcox*.[5] *Wernimont* and *Hopkinson*[6] have used the "dead-stop" end point technique of *Foulk* and *Bawden*.[7]

Magnetic stirring has been used to avoid the difficulty of making an air-tight stirrer shaft. The internal element of the stirrer consists of an 8 to 12 mm length of steel needle sealed into a short length of fine-walled glass capillary. The external element consists of a short length of powerful Alnico bar magnet which is rotated by an airpowered turbine.

Reagents.

Karl Fischer Reagent: Details for the preparation of this reagent are widely current in the literature and will not be given here. The compo-

---

[2] *F. Pregl*, *H. Roth* and *E. B. Daw*, Quantitative Organic Microanalysis, 3. Eng. Edit., p. 138, 1937.

[3] *C. D. McKinney* and *R. T. Hall*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **15**, 460 (1943).

[4] *G. B. Levy*, *J. J. Murtaugh*, and *M. Rosenblatt*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **17**, 193 (1945).

[5] *E. G. Almy*, *W. C. Griffin* and *L. S. Wilcox*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 392 (1940).

[6] *G. Wernimont* and *F. J. Hopkinson*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **15**, 272 (1943).

[7] *C. W. Foulk* and *A. T. Bawden*, J. Amer. chem. Soc. **48**, 2045 (1926).

sition (iodine 1 mole, sulfur dioxide 2 moles, pyridine 8 moles) of the reagent used by the author is the same as that used by *Almy, Griffin,* and *Wilcox*[5] and listed in *Welcher*'s book.[8] Freshly prepared reagent has a water-equivalency of approximately 5 mg per ml, which at first drops rather rapidly to a more stable level of about 3 mg per ml. Due to this instability, the reagent is best prepared in rather large batches, stored under rigidly anhydrous conditions, used only after at least one week of ageing, and restandardized often (daily, for precise work). The quality of the components must be above reproach. Ready-made reagent is commercially available from several sources in this country, and is a considerable convenience to the occasional user.

Back-Titrant: This solution is prepared by adding 2 to 3 grams of water to 1 liter of anhydrous synthetic methanol.

Standard Water-Ethanol Solution: Pure (except for its water content) 95% ethyl alcohol may be used directly for this purpose. Its water content is accurately determined by densimetric methods.

Standardization: The back-titrant is standardized versus a measured volume of the *Karl Fischer* reagent. The strength of the *Karl Fischer* reagent is determined by adding a *weighed* amount (or a volumetric aliquot if a lower order of precision suffices) of the standard water-ethanol solution to a measured volume of excess *Karl Fischer* reagent. The excess reagent is titrated with the back-titrant. The end point is appreciably sharper in the direction of adding water to the *Karl Fischer* reagent. All titrations should be performed in this manner.

The calculations in the case of an actual sample are as follows:

$$\% \ H_2O = \frac{(V_1 - V_2 R) \times S}{W} \times 100.$$

where V_1 = volume of *Karl Fischer* reagent,

V_2 = volume of back-titrant,

R = volume ratio of *Karl Fischer* reagent to back-titrant,

W = weight of sample,

S = strength of *Karl Fischer* reagent in terms of weight of water/ml,

$$S = \frac{Ws \times H}{V_1' - V_2' R}$$

where W_s = weight of standard water-ethanol solution,

H = percentage by weight of water in the standard,

V_1' = volume of *Karl Fischer* reagent,

V_2' = volume of back-titrant.

---

[8] *F. Welcher,* Chemical Solutions, p. 133, 1942.

Procedure.

All apparatus is carefully predried before use, and is stored in a desiccator over a good desiccant whenever not in use. A sample of such size as to contain at least 2 mg of water and not more than 15 mg, is weighed into a micro combustion boat. The sample boat is placed several centimeters inside the muffle tube, through which a stream of air is already passing. The collecting tube, "*A*", is immediately slipped over the muffle exit, and a cold air blast is directed at the constricted area. The second burner of the micromuffle may now be brought into place under the sample. In the case of most samples, the ignition may be performed quite rapidly without fear of loss. As soon as the sample reaches a low red heat and no further water is evolved, the collecting tube is carefully removed and its narrow end, "*a*", inserted through the central opening of the titration cell. A 5 ml volume of *Karl Fischer* reagent is now added through the collecting tube into the cell. Several drops of a strictly anhydrous solvent (pyridine, methanol, ethanol, or ether will serve) are now used to rinse down the collecting tube while it is, at the same time, being withdrawn from the cell. In this manner, a quantitative transfer of the evolved water and 5 ml of reagent into the cell is achieved. The cell is now immediately placed over the burette tip of the back-titrating solution and fixed in place with the rubber stopper. The contacts to the electrical circuit are now attached, and the external element of the stirrer is brought under the cell and turned on. The titration may now proceed as rapidly as is commensurate with the experience of the operator. The end point, at best, is somewhat sluggish, and care is necessary at first to avoid overstepping it.

Discussion.

While good results have been obtained with quite a wide variety of materials, the few examples cited in table I should suffice to demonstrate the usefullness of this method. These few have been selected especially because of the known purity of the compounds or the known accuracy of the standard values. The first four substances were actually reagent grade laboratory chemicals, of course, rather than the corresponding naturally occurring minerals. The last two materials are United States Bureau of Standards, standard analyzed samples. The values given here as "theoretical" actually correspond to "loss on ignition" values. Since such values may also include small amounts of carbon dioxide, organic material, etc., it is felt that the slightly lower order of precision obtained in these last two cases may well be more apparent than real.

No difficulties have been experienced with any of the samples examined to date. The precision of duplicate runs rarely exceeds 0,5%. The accuracy of the procedure is well substantiated by the results of table I.

Table I.

Material	Sample, mg	Water, mg	%-Water	
			Found	Theoretical
$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$	30,19	10,93	36,24	36,10
	36,48	13,24	36,30	
$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$	27,25	5,70	20,90	20,90
	35,71	7,45	20,85	
$BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$	53,42	7,88	14,75	14,75
	38,23	5,62	14,70	
$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	72,58	8,87	12,22	12,32
	29,46	3,62	12,29	
Flint Clay	58,51	7,66	13,07	13,35
(B. S. # 97)	44,82	5,90	13,15	
Bauxite	32,81	9,24	28,19	28,77
(B. S. # 69)	40,47	11,46	28,32	

In rare cases, volatile constituents of the mineral which are partially absorbed in the condensed water may cause some interference with the *Karl Fischer* reagent. Should it arise, this difficulty can probably be overcome by covering the sample in the boat with a layer of anhydrous sodium carbonate.

Summary.

A new technique for the determination of water in minerals is described. As in the *Brush* and *Penfield* technique, the water is evolved by ignition, condensed, and collected. This step is conducted in a *Pregl* micromuffle bearing a special collecting tube. The final step in the determination of the water, however, is volumetric, rather than gravimetric. For this purpose, the *Karl Fischer* reagent, dispensed from a microburette, is used. The titration is conducted in a cell designed for external magnetic stirring and with provision for the electrometric determination of the end point.

The method is quite rapid. In general, one operator could conduct both the ignition and titration steps faster than a second operator could weigh out the next sample. The precision of duplicate determinations is of the order of 0,5%, and the accuracy of the method is usually better than 1%.

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität Bern.

Neues Fraktionierungsprinzip der Seltenen Erden mit Nitrilo-acetat; Verdrängungsmethode.

Von

G. Beck.

(Eingelangt am 3. November 1947.)

In einer ersten Mitteilung[1] wurde gezeigt, daß die Seltenen-Erden (S. E.) mit Nitriloessigsäure $N(CH_2COOH)_3$ bei schwach alkalischer Reaktion stabile anionische Komplexe geben, so daß die Fällung als Oxalat verhindert wird. In saurem Gebiet werden jedoch mit sinkendem p_H die S. E. nach Zusatz von Ammoniumoxalat in der Reihenfolge von La bis Lu gefällt, beginnend für La bei ungefähr p_H 6,5 bis 7 und endigend bei ungefähr p_H 3,5 bis 4 für die Erbinerden. Das Cer seinerseits wird als einziges Element aus der ganzen Gruppe aus der ammoniakalischen Nitrilo-acetat-Lösung mit H_2O_2 in *einer* Operation quantitativ und rein niedergeschlagen. Auch das Lanthan läßt sich nach dieser Methode in wenigen Fraktionen (4 bis 5) sehr rein gewinnen. Für die Erbingruppe hat diese Methode jedoch den Nachteil, daß die komplexen Nitrilo-acetate erst bei einem so niedrigen p_H genügend Kationen der S. E. abspalten, daß die nun gebildeten Oxalate zum Teil gelöst werden. Dadurch wird die Wirkung der Fraktionierung abgeschwächt. Es wurde daher versucht, die Fraktionierung in ein Gebiet mit höherem p_H zu verschieben. Dies kann dadurch geschehen, daß man zu einer neutralen oder schwach sauren Lösung der S. E. in Nitrilo-acetat eine Lösung eines Schwermetallsalzes, wie z. B. Kupfersulfat, zufließen läßt. Das Cu verdrängt nun die stärker elektropositiven Erden aus dem Komplex — etwa nach dem Vorgang:

$$2\ Me_3\,[E(NAc_3)_2] + 3\ CuSO_4 = E_2(SO_4)_3 + Me_4Cu[Cu(NAc_3)_2] + \\ + Me_2Cu[Cu(NAc_3)_2].$$

Hier bedeuten E eine Seltene Erde und NAc_3 den Nitrilo-acetatrest. Ist die Lösung schwach ammoniakalisch, so kann es vorkommen, daß das Ganze zu einer durchsichtigen Gallerte erstarrt, infolge Bildung von

[1] *G. Beck*, Helv. Chim. Acta **29**, 357 (1946),

kolloidalem $E(OH)_3$. Zusatz von Ammoniumoxalat und Erwärmen bewirkt Verflüssigung und Fällung von Oxalat. In starkem Ammoniak ist das Oxalat wiederum löslich, weil das Kupfer aus dem Nitrilo-acetatkomplex in den Cupritetramminkomplex übergeführt wird und die Nitriloessigsäure sich mit der Seltenen Erde wieder verbinden kann. Das Kupfer kann man am Schluß durch Elektrolyse entfernen.

Zweckmäßiger ist es jedoch, die S. E. selbst als Verdrängungsmittel zu verwenden. Für diese Art der Fraktionierung standen 35 g Yttererden zur Verfügung, die zur Hauptsache Erbium und Yttrium enthielten, ferner Dysprosium und wahrscheinlich Gadolinium. Spektroskopisch ließen sich Spuren von Neodym erkennen.

Die Oxyde wurden in Nitrate übergeführt und in 4 gleiche Teile aufgeteilt. Die erste Lösung wurde mit Ammoniumoxalat in Überschuß versetzt, ammoniakalisch gemacht und soviel Nitriloessigsäure zugesetzt, daß der Oxalatniederschlag gerade gelöst wurde. Nun wurde die zweite Lösung zur ersten zugefügt, wodurch ein Oxalatniederschlag A_1 entstand, da natürlich nicht genügend Nitriloacetat zur vollständigen Lösung zur Verfügung stand. Bei dieser Operation verdrängen nun die schwereren Erden der zweiten Lösung die leichteren der ersten aus dem Komplex. Infolgedessen reichern sich die stärker basischen Erden im Oxalatniederschlag an und die schwächer basischen, die stabilere Komplexe geben, in der Lösung. Das Filtrat A_1 wird nötigenfalls wiederum mit Ammoniumoxalat versetzt und mit der dritten Lösung vermischt, aufgekocht, damit sich die Umsetzung besser vollzieht, und vom Niederschlag A_2 abfiltriert. Zu der Lösung A_2 gibt man die vierte Lösung und erhält so den Niederschlag A_3 und Lösung A_3. Diese nun wurde in zwei Hälften geteilt, die eine wurde bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft, mit HCl angesäuert, von der ausgeschiedenen Nitriloessigsäure abfiltriert und das Filtrat eingedampft und in einer Quarzschale zur Vertreibung der Ammonsalze und der Nitriloessigsäure geglüht. Die zurückbleibenden Oxyde wurden in Salzsäure gelöst und mit dem Filtrat A_3 vereinigt. Dann wurde ammoniakalisch gemacht und mit Ammoniumoxalat gefällt und so der Niederschlag A_4 und die Lösung A_4 erhalten. Die letztere wurde mit Salzsäure angesäuert und der Niederschlag A_5 von der Lösung A_5 abfiltriert. Jetzt wurde die zweite Fraktionierungsreihe begonnen, indem der Niederschlag A_1 in der gerade genügenden Menge Ammoniumnitriloacetat gelöst wurde. Nach dem Eintragen vom Oxalatniederschlag A_2 wurde aufgekocht und filtriert und so Niederschlag B_1 und Lösung B_2 erhalten und die Fraktionierung bis B_5 fortgesetzt. Bei dieser Methode werden die S. E. gleichsam durch eine Lösung von Nitriloacetat durchgeschleust. Sie hat den Vorteil, daß man viel weniger Nitriloessigsäure benötigt und daß die Fraktionierung weit wirksamer ist als wenn man die Erden insgesamt in Nitriloacetat löst und bei sinkendem p_H fraktioniert.

Schon nach der zweiten Reihe zu 6 Fraktionen bemerkt man, daß die Spuren Neodym in die Kopffraktionen wandern und das Erbium in die stark rosa gefärbten Endfraktionen, während die Mittelfraktionen heller und mehr gelblich gefärbt sind. Durch weitere Unterteilungen kann man die Zahl der Fraktionen natürlich erhöhen. Nach 4 Reihen erscheinen die 3 ersten Lösungen fast farblos. Sie enthalten alles Nd, dagegen ist das Erbium fast verschwunden. In den Mittelfraktionen kommt allmählich die Absorptionsbande des Dy im Blau zum Vorschein und in den Endfraktionen sind bei genügender Konzentration die Linien des Er zu dicken Banden verbreitert. Die Endlösung A_5 wurde von der Nitrilo-essigsäure befreit, in der Quarzschale eingedampft, dann wurde geglüht und die Oxyde nach dem Auflösen in Salzsäure mit B_6 vereinigt. In gleicher Weise wurde mit den Endfraktionen C_6 und D_6 verfahren. Der Niederschlag D_6 ergab nach dieser Methode 3 g eines gelblich rosa gefärbten Oxydes. Es wurde in HCl gelöst und mit Natriumkarbonat gefällt. Das Karbonat darf nicht im Überschuß angewandt werden, da sich sonst lösliche Doppelkarbonate bilden. Der Niederschlag wurde in Essigsäure gelöst und das Ytterbium nach der Methode von *Marsh*[2] durch viermalige Behandlung mit Natriumamalgam entfernt. Es konnte so 1 g rein weißes Yb_2O_3 gewonnen werden. Der Niederschlag D_5 ergab in gleicher Weise aufgearbeitet aus 5 g noch 0,4 g Yb_2O_3. Die Endfraktionen von A_5 bis D_6 im Gesamtgewicht von 0,6 g lieferten 0,3 g Yb_2O_3. Es ist beachtlich, wie stark der Gehalt an Yb_2O_3 in den drei letzten Fraktionen ansteigt (8, bzw. 33, bzw. 50%). Die zurückbleibenden 0,3 g von D_6 wurden in Oxalat übergeführt und in zwei Teile geteilt. Der eine wurde in der gerade notwendigen Menge Nitriloacetat gelöst, mit dem andern vereinigt und aufgekocht. So wurde hauptsächlich Erbium, dessen Spektrum noch schwach sichtbar war, entfernt. Nach vorsichtigem Ansäuern fiel noch etwas Erbiumoxalat aus. Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand zu Oxyd verglüht. Das Oxyd im Gewicht von 0,0770 g wurde in Salzsäure gelöst, mit Schwefelsäure versetzt und auf 400° bis zur Vertreibung der überschüssigen Säure erhitzt. Es wurden 0,1236 g Sulfat von schwach rosa farbenem Aussehen erhalten. Daraus berechnet sich das Atomgewicht zu 174,5, während für Lutetium 175,0 angegeben wird. Da das Ytterbium weitgehend entfernt worden war, kam als hauptsächliche Verunreinigung Erbium (Farbe) mit dem Atomgewicht 167,7 in Betracht. Es handelte sich somit um ein stark angereichertes Lutetiumpräparat.

In analoger Weise konnten Gadolinium und Dysprosium aus einer entsprechenden Fraktion weitgehend getrennt werden, nachdem Samarium und Europium nach der Methode von *Marsh* mit Natriumamalgam

[2] *J. K. Marsh*, Journ. Chem. Soc., 8 (1943).

entfernt worden waren. Auch hier ließ sich das Dy in relativ wenigen Fraktionen in den Endlaugen anreichern, während das Gadolinium in die Kopffraktionen wanderte. Es wurden 3,8 g Gd_2O_3 gewonnen, das in konzentrierten Lösungen die Dy-Linien nur sehr schwach zeigte, während diese in der Dy-Fraktion (1 g Oxyd) stark auftraten.

Diese Trennungen zeigen, daß die Fraktionierung mit Nitriloacetat sehr wirksam ist und daß man einige Erden aus wenigen Dekagramm stark angereichert gewinnen kann, während man sonst mehrere Kilogramm dazu braucht. Man könnte also hier von einer Halbmikromethode sprechen.

Aus dem Hygienischen Institut der Universität Wien.

Ein rascher und einfacher Nachweis von Formaldehyd mit orthokondensierten Pyrrolen.

Von

K. Fürst.

(Eingelangt am 18. November 1947.)

Formaldehyd reagiert in konz. Schwefelsäure mit zahlreichen reaktionsfähigen Verbindungen, wie aromatischen Kohlenwasserstoffen, Phenolen, Aminen und heterocyklischen Ringsystemen komplizierter Natur unter Farberscheinungen, die sich in vielen Fällen zum Nachweis dieser Verbindungen gebrauchen lassen. Die Art des Reaktionsverlaufes wird nicht zuletzt durch die Mitwirkung des Lösungsmittels, der konz. Schwefelsäure bestimmt, die meist unter Veränderung der gelösten Substanz die Reaktionsprodukte zu Diphenylderivaten oder höher kondensierten Gebilden zusammenschließt. Die Einwirkung von Formaldehyd bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure auf zahlreiche aromatische Amine läßt zunächst Derivate des Diphenylmethans entstehen, die sich, abhängig von der Konzentration des Formaldehyds und von verschiedenen anderen Bedingungen, zu den mannigfaltigsten hochmolekularen Verbindungen zusammenfügen und sich im Lösungsmittel farbig lösen oder als amorphe Flocken erscheinen.

Carbazol wird von konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe aufgenommen.[1] Die Lösung ist unbeständig und wird schon nach kurzer Zeit durch den Luftsauerstoff verfärbt. Oxydationsmittel (Salpetersäure, Überchlorsäure, Halogene usw.) bewirken Übergang in Grün, ebenso erzeugen geringe Mengen von Schwermetallen intensive Färbungen. Mit Aldehyden reagiert Carbazol in konz. Schwefelsäure unter Eintritt von Farberscheinungen.[2] Die Reaktion von Carbazol mit Formaldehyd oder formaldehydabspaltenden Verbindungen[3] ist nach einer anderen Richtung untersucht worden. In Alkohol kondensiert sich Formaldehyd mit Carbazol bei Gegenwart von Kaliumkarbonat zu ungefärbtem N-Oxymethylcarbazol.[4]

Formaldehyd oder formaldehydabgebende Verbindungen liefern mit einer Lösung von Carbazol in konz. Schwefelsäure blaue bis blaugrüne Färbungen, die sich zum Nachweis kleinster Mengen von Formaldehyd

eignen. Der Nachweis kann ebensogut im Reagensglase wie auf der Tüpfelplatte ausgeführt werden. Fügt man zu einer 0,5%igen Lösung von Carbazol in reinster konz. Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84 verdünnte wäßrige Formaldehydlösungen, so entstehen schon beim Umschütteln blaue bis blaugrüne Färbungen,[5] die bei höheren Formaldehydkonzentrationen, oft erst nach längerem Stehen, von einer amorphen Fällung begleitet sind. Es gelingt auf diese Weise leicht, im Reagensglase etwa 10 γ Formaldehyd nachzuweisen. Der Nachweis wird auch nicht durch die Gegenwart von Methylalkohol beeinträchtigt, vielmehr läßt sich Formaldehyd in Methylalkohol mit der gleichen Schärfe bestimmen. Äthylalkohol stört ebenfalls nicht, die höheren Alkohole lassen höchstens gelbbraune Verfärbungen beobachten. Reinster Azetaldehyd reagiert unter den angegebenen Bedingungen mit olivbraunen Farbtönen, Propionaldehyd und Butyraldehyd färben die Schwefelsäure braungelb. Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure sind ohne Einfluß. Aromatische Aldehyde reagieren mit Carbazol in konz. Schwefelsäure unter den verschiedensten Farberscheinungen.

Die frischbereitete Lösung von Carbazol in reiner konz. Schwefelsäure, die keine oxydierenden Substanzen und keine Schwermetalle enthalten darf, zeigt leider nur geringe Haltbarkeit. Sie ist unter Umständen schon in einigen Stunden leicht verfärbt, gestattet aber auch dann noch den Nachweis in voller Schärfe. In solchen Fällen empfiehlt sich die gleichzeitige Anstellung eines Blindversuches. Ältere, bereits grünlich gefärbte Lösungen sind für den Formaldehydnachweis unbrauchbar. Diese Schwierigkeit läßt sich einigermaßen umgehen, wenn man eine halbprozentige Carbazollösung in reinem Äthylalkohol verwendet und sie der konz. Schwefelsäure vor der Durchführung der Reaktion zusetzt. Man erhält dann nach dem Mischen die gleichen Farbreaktionen. Auch beim Arbeiten mit älteren alkoholischen Reagenslösungen sind Blindversuche notwendig.

Ausführung. a) *Im Reagensglas.* Zur Durchführung der Prüfung einer wäßrigen Lösung von Formaldehyd, die auch Methyl- oder Äthylalkohol, aber keine oxydierenden Substanzen oder Schwermetalle enthalten darf, werden in einem Reagensglase 2 ccm einer frischbereiteten 0,5%igen Lösung von Carbazol (F. P. 238°) in reiner konz. Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84 mit einigen Tropfen der zu prüfenden Lösung versetzt und umgeschüttelt. Blaue bis blaugrüne Färbungen, eventuell blaue Ausflockungen zeigen das Vorhandensein des Aldehydes an. Nachweisbar sind Mengen von Formaldehyd bis 10 γ. Bei der Verwendung einer halbprozentigen alkoholischen Carbazollösung werden 2 ccm der reinen konz. Schwefelsäure mit 0,1 ccm der alkoholischen Carbazollösung versetzt und die Reaktion in der beschriebenen Weise durchgeführt. Erwärmen im Wasserbade beschleunigt den Eintritt der Reaktion.

b) *Auf der Tüpfelplatte.* Der geschilderte Nachweis läßt sich auch zu einer Tüpfelmethode ausbauen. 5 bis 7 Tropfen der frisch bereiteten Carbazol-Schwefelsäure-Lösung geben mit einem Tropfen der wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Formaldehydlösung sofort blaue bis blaugrüne Färbungen, höhere Konzentrationen blaue Ausflockungen. Nachweisbar sind bei gleichzeitiger Anstellung von Blindversuchen weniger als 5 γ Formaldehyd. Bei der Verwendung der besser haltbaren alkoholischen 0,5%igen Carbazollösung werden 5 bis 7 Tropfen der reinen konz. Schwefelsäure mit 2 Tropfen der alkoholischen Carbazollösung in einer Vertiefung der Tüpfelplatte vermischt und die zu prüfende Lösung hinzugefügt. Man erhält ähnliche Resultate.

Formaldehydabspaltende Verbindungen, z. B. Hexamethylentetramin, geben mit dem Reagens dieselben Farbreaktionen. Hexamethylentetramin-Kristalle färben sich in Carbazol-Schwefelsäure grün bis dunkelgrünblau. Da Methyl- und Äthylalkohol den Formaldehydnachweis nicht stören, ist es möglich, Formaldehyd in diesen Alkoholen nachzuweisen. Die Oxydierbarkeit des Methylalkohols zu Formaldehyd mittels saurer Kaliumpermanganatlösung gestattet wieder den Nachweis von Methylalkohol neben Äthylalkohol durch die Farbreaktion des entstandenen Formaldehyds mit dem Carbazol-Schwefelsäure-Reagens. Der Formaldehydnachweis mit dem *Schiff*schen Reagens übertrifft diese Reaktion nur wenig an Schärfe.

Nachweis des Methylalkohols auf der Tüpfelplatte. Ein Tropfen der zu prüfenden Lösung wird in der Vertiefung einer Tüpfelplatte mit 1 bis 2 Tropfen einer sauren Kaliumpermanganatlösung (1 g Kaliumpermanganat und 10 g Phosphorsäurelösung (D 1,70) in 100 ccm Wasser) versetzt. Nach 5 Minuten wird mit einer Oxalsäure-Schwefelsäure-Lösung (5 g krist. Oxalsäure in 50 ccm Wasser mit 50 ccm reiner konz. Schwefelsäure D 1,84 unter Kühlung versetzt) entfärbt. Sämtliches Permanganat muß verbraucht sein. Nach Zusatz von 5 bis 7 Tropfen einer frisch bereiteten 0,5%igen Carbazol-Schwefelsäure-Lösung gibt der durch die Oxydation des Methylalkohols entstandene Formaldehyd die bereits mehrfach beschriebene Farbreaktion.

Mit Indol reagieren zahlreiche Aldehyde in alkoholischer Lösung auf Zusatz von konz. Schwefelsäure oder Salzsäure unter Farberscheinungen.[6] Die Reaktion mit Formaldehyd in konz. Schwefelsäure unter Zusatz einer Lösung von Indol gibt rot-violette Färbungen. Ähnliche Reaktionen mit Polyoxymethylenen oder trimolekularem Formaldehyd sind gleichfalls beschrieben worden.[8] Der Nachweis des Formaldehyds kann, wie vorstehend mit dem Carbazol-Schwefelsäure-Reagens angegeben, in gleicher Weise mit Indol-Schwefelsäure durchgeführt werden. Nur lassen sich im Reagensglase und auf der Tüpfelplatte die gleichen Formaldehydmengen schwieriger wegen des weniger deutlichen Umschlages von Gelb

in Gelbrot erkennen. Höhere Formaldehydmengen färben eine 0,5%ige Lösung von Indol in Schwefelsäure violettrot, eventuell unter Ausflockung. Zur Bereitung der Indol-Schwefelsäure dürfen nur rein weiße Kristalle (F. P. 52°, Merck) verwendet werden, da ein bereits verfärbtes Präparat der Schwefelsäure eine rotstichige Färbung erteilt, die eine Feststellung des Farbumschlages erschwert. Die alkoholische 0,5%ige Indollösung ist wie die 0,5%ige Indol-Schwefelsäure-Lösung nur beschränkt haltbar. Die Anstellung von Blindversuchen ist unbedingt notwendig.

Zusammenfassung.

Zum mikrochemischen Nachweis von Formaldehyd in wäßrigen, methylalkoholischen oder alkoholischen Lösungen mit einer Erfassungsgrenze von weniger als 10 γ eignet sich eine 0,5%ige Lösung von Carbazol in Schwefelsäure oder eine gleichprozentige in Äthylalkohol unter gleichzeitiger Verwendung von reiner konz. Schwefelsäure. Formaldehyd reagiert mit den genannten Reagentien im Reagensglase oder auf der Tüpfelplatte unter Blau- bis Grünfärbung.

In gleicher Weise läßt sich Methylalkohol neben Äthylalkohol nach vorhergegangener Oxydation des Methylalkohols zu Formaldehyd mit derselben Schärfe nachweisen.

Formaldehydabspaltende Substanzen geben mit Carbazol-Schwefelsäure die beschriebene Farbreaktion, falls nicht der entstehende Formaldehyd sich mit der unveränderten Substanz oder einem Spaltstück oder Umwandlungsprodukt in anderer Weise kondensiert.

Die Reaktion von Formaldehyd mit dem strukturell ähnlich gebauten Indol verläuft ebenfalls unter Farberscheinungen und kann gleichfalls zu einem Nachweis des Aldehyds ausgewertet werden.

Literatur.

[1] *Graebe* und *Glaser*, Liebigs Ann. Chem. **163**, 347 (1872).
[2] *Z. Dische*, Biochem. Z. **189**, 77 (1927).
[3] *E. Voteček* und *V. Vesely*, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 410 (1907).
[4] *Lange*, DRP 256757, Frdl. 11, 176 (1913).
[5] *Z. Dische*, l. c.
[6] *Hoppe-Seyler* und *Thierfelder*, 9. Aufl., S. 307.
[7] *Kondo*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **48**, 185 (1906). — *Homer*, Biochemic. J. **7**, 117.
[8] *Lewin*, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 1798 (1913).

The Queen's University of Belfast, Chemistry Department, Microchemistry Laboratory.

Microchemistry in Great Britain.

By

Cecil L. Wilson.

(Received November 20, 1947.)

Active interest in microchemistry in Great Britain may be said to date from the classical lectures by Briscoe and Matthews, subsequently published as an Institute of Chemistry Monograph.[1] Before that time chemists in this country — the relatively few who were familiar with microchemistry — were wont to regard the Continent as the source of all authentic training in the techniques. The publication of the Briscoe-Matthews monograph brought home to British chemists the realisation that it was possible to find suitable training in this country, provided, for example, by the authors referred to, and by a few other centres. The Microchemical Club, which existed for a few years before the War, formed to some extent a focus for British microchemists, and enabled some development of the techniques in our own country to arise as a natural result.

The main drawback to the Microchemical Club as a means of fostering the study and growth of microchemistry was the undeniable fact that it was strongly centred on London, so that workers in the provinces had little opportunity to come into contact with it or to reap benefit from it. It is rather difficult to estimate how strongly microchemical methods had taken root throughout the country prior to the War, but undoubtedly some centres existed, and there were a number of isolated teachers who passed on their knowledge and enthusiasm where possible.

On the outbreak of war, the Microchemical Club ceased to function. This, in the early days of the War, because of evacuation, and, indeed, general uncertainties, was a restriction common, to a greater or less extent, to all scientific societies. But the difference was that while other societies gradually worked back to something approaching their former momentum, the Microchemical Club seemed to have come completely to a stop.

As the years passed, a strong feeling grew among those who were practising microchemistry, and who were in touch with one another, that some sort of organisation which would enable information to be pooled was essential, and that the time had come to reinstitute formal communication between the microchemists of this country. The feeling was given shape by a letter by *Belcher*[2] which may be taken as the beginning of the revival of organised microchemistry here.

In this letter, *Belcher* asked all those interested to get in touch with him, and ultimately, mainly as a result of his outstanding work, a meeting was arranged at Sheffield towards the end of 1943. As reports of this meeting show,[3] it consisted primarily of a series of scientific papers, but it also gave the opportunity for lengthy formal and informal discussions about the future of our branch of science. Although at the time progress seemed slow to those interested, the nett result was that after negotiation, the Society of Public Analysts and Other Analytical Chemists agreed to form, as the first of a series of projected Group, the Microchemistry Group.

Although by that time the earlier champions of microchemistry were unfortunately no longer actively concerned with its practice, it was inevitable, from every point of view, that Professor *Briscoe* should be invited to act as the first Chairman of the Group; and the two years of initial development undoubtedly owe much of their trouble-free nature to his wise guidance. Dr. *Matthews* also acted ably as one of the Committee, and is at present Vice-Chairman of the Group.

The present Chairman, Mr. *Strafford*, is well-known for his work, among other things, in the field of the development of colorimetric methods of analysis. As Hon. Secretary, Mr. *Belcher* has continued to display the energy which he freely gave in the formation of the Group, and if one person is to be singled out for the major share of credit in the growth of organised microchemistry in this country, it is he. The present Committee is thoroughly representative of the many aspects of active microchemistry here, and the Group, now well established, is well on its way to a membership of 200.

It has already been pointed out that information regarding the pre-war teaching and practice of microchemistry in Great Britain was meagre. In fact, it was generally believed that there was little either of the teaching or the practice. But it was felt by some that one of the essentials for the development of the techniques was a reasonably clear picture of the position. The present author, being primarily interested in the topic from the teaching point of view, made, in 1944, a plea[4] for some sort of census. It may, perhaps, be permissible to quote the relevant passage: "Figures are available for the number of institutions offering courses in microchemistry in the United States of America in 1937. At that time,

twelve years after the first courses had been offered in that country, there were in being at least 40 courses in microchemistry. At the same time, there were 21 courses being run in Europe, many of them, of course, on the Continent. What the position is in this country at present it is practically impossible to estimate, but it would probably be safe to guess that the amount of microchemical instruction is meagre, both in scope and in distribution. I may say that I feel strongly that we are in urgent need, in this country, of some sort of microchemical census which will tell us, firstly, what microchemical education is at present available, and secondly, what is theoretically possible, i. e., what the pre-war volume was. This census should be as full as possible, covering enquiries not only in to what institutions offer or have offered microchemistry, but also what their interpretation of the term 'microchemistry' may be held to cover. It is my hope that before long some survey of this nature will at least give us some idea of the nature of the problem that will confront microchemists after the war, if this country is to maintain progress in that field."

It was very satisfactory to find that the Committee of the Microchemistry Group also regarded such a census as important, and the author was asked by the Committee to undertake the work involved. A report of this investigation has been published elsewhere,[5] but a fairly full review will be given here of the more important information which emerged from the survey.

In Great Britain, microchemical instruction would naturally be found, if at all, either in the Universities and University Colleges, or in the higher Technical Institutes which offer courses of University level. Where such instruction exists, it might be expected to be largely a part of full-time courses in the Universities, but more probably as part-time courses in the Technical Institutes. However, this latter generalisation should not be regarded as strictly true, but only as a guide to the probable situation.

By consultation of the appropriate reference books, 85 centres of higher chemical education were chosen as suitable for investigation. Of these, 43 were Universities (which term is taken to include University Colleges and University Institutes) while the remaining 42 were Technical Institutions. It can thus be seen that the balance between the two types of higher education is very evenly held.

It was too much to hope that all the institutions circularised would reply, but in actual fact a gratifyingly large number, 64 (or 75 per cent) did reply, and it was a curious coincidence that this number proved to consist of 32 universities and 32 technical institutions.

The method of approach was by means of a questionnaire, inadequate as all questionnaires must be, but it was felt that such an approach made

the least demand on the time of the institutions, and such additional comments as seemed appropriate to fill gaps were asked for, and were frequently generously supplied.

Of the 64 institutions replying, 45, or 70 per cent, have taught or teach microchemistry. It should be noted here that considerable confusion in nomenclature exists. It is not at all clear, for example, whether most of the institutions teach milligram or centigram methods, and the author is here using the term microchemistry in its widest sense to cover both of these ranges. Again, as will be evident later, the term is in a few instances used to designate some small branch of the subject, such as the use of "spot tests", and this may lead to an optimistic view of the curriculum in a few of the institutions. However, the important point is that quite a large proportion of the institutions are alive to the importance of the techniques, and this number has by now grown considerably, as some of the institutions giving a negative reply expressed their intention of commencing microchemical instruction, and a number of these have since implemented this resolve.

Interesting historical data emerged from the study of the dates of commencement of the courses. Not all institutions supplied this date, but the earliest one recorded was 1929, while at least sixteen institutions were offering microchemical instruction before the war, the greatest incidence of new courses being in the years 1936—1938.

The time spent by institutions on the instruction cover a startling range, from 4 hours as a minimum to an estimated 300 hours as a maximum! The average of all the estimated times proved to be 65 hours per student, while six institutions provide over 100 hourse instruction, and twelve provide 50 hours or more.

An analysis of the level of instruction is best presented in tabular form, the figures being condensed somewhat from the original report, to represent the combined total of courses running in 1945 and courses which had been temporarily suspended due to wartime conditions.

Table I. Rating of course.

	Universities	Technical Institutions	Total
Special Post-graduate Courses	5	8	13
Special Undergraduate Courses	3	4	7
Normal Instruction for Undergraduates	17	15	32
Total ...	25	27	52

The total figure is larger than the number of institutions concerned, since several courses are sometimes offered by a single institution. The

most notable point of interest is again the even balance held between universities and technical institutions, a balance which seems to recur throughout all the figures. For example, the number of hours quoted earlier shows the same even distribution, and it is not necessarily the Universities which are able to devote the greater amount of time to the subject.

Table I shows at least 52 potential courses which offer some form of micro technique. This is a figure which, as already stated, should by now have been considerably exceeded.

It is also striking that 50 per cent of the institutions include some form of microchemical instruction in their normal undergraduate courses — this again being a figure that has since grown significantly.

Passing from the level of the instruction to its nature, the information can again be summarised in a table.

Table II. Subject matter of course.

	Universities	Technical Institutions	Total
Quantitative Organic Analysis	13	15	28
Qualitative Inorganic Analysis	9	18	27
Quantitative Inorganic Analysis	10	11	21
Physicochemical Methods	8	9	17
Synthetic Organic Methods	7	9	16
Qualitative Organic Analysis	5	7	12
Chemical Microscopy	4	2	6

Table II, as well as showing the branches which have the greatest appeal, enables one to lay some stress on the gaps in microchemical education which might well be filled. Thus, it is curious that quantitative methods occur so much more frequently than qualitative methods, in spite of the greater simplicity of the latter and their considerable value for training purposes. And the author feels that synthetic organic methods, and especially chemical microscopy, at present hold much too low a place in the Table. It is, of course, a particularly valuable function of this investigation that it is able to bring to notice the negative, as well as the positive side of microchemical instruction.

The institutions were asked to indicate reasons which prevented them from offering fuller instruction in microchemistry, and important reasons quoted were lack of time (25), lack of staff with the appropriate knowledge (16), lack of space (14), lack of apparatus (13). It is doubtful if, up to the present, many of these hinderances have been appreciably lessened.

It is not possible, in this review, to deal at length with the many interesting comments which were made, in addition to the direct answers to the questionnaire. Anyone interested in these must be referred to the original Report.[5] However, it is possible to summarise the information from the questionnaire broadly under four headings.

Firstly, teachers in Great Britain are undoubtedly alive to the instructional value of microchemical methods, both from the functional and the educational viewpoints. Secondly, the size of the institution has little bearing on its attitude towards microchemical instruction. Small institutions, with meagre apparatus, often compare favourably with large institutes serving important areas. One may conclude that the enthusiasm of the individual teacher is therefore a major factor in the spread of microchemical teaching. Thirdly, refresher courses are in considerable demand. And fourthly, microchemistry, since it enters into the training of over one half of the undergraduate bodies in this country, can no longer be regarded simply as a specialised technique, which is no part of the armoury of the general chemist.

It is clear that one of the most useful results from a questionnaire of this kind is the opportunity which it offers to co-ordinate the teaching of the subject with its use in research and in industry. The task involved in obtaining the information already quoted was relatively straightforward. But to round off the picture, by covering also the use of microchemical techniques for research purposes, although by no means so simple, was a logical extension of the investigation.

Therefore, also under the auspices of the Microchemistry Group, investigations have been going on to determine to what degree the techniques find use, so that ultimately it may be possible to establish such points as which branches require further development, and which branches may perhaps be regarded as standard instruction.

It is naturally almost impossible to proceed as in the case of the educational questionnaire, and to address a series of stereotyped questions to a small number of firms. The number of industrial concerns and research institutions likely to repay investigation must be extremely large, and no method of approach is likely to be 100 per cent effective. The major difficulty was to decide where the investigation was to be directed in the first instance, and to this end the members of the Microchemistry Group itself were chosen. This necessarily involves considerable duplication, since many organisations must contain several members of the Group. However, there is evidence to show that in a number of cases at least this duplication was avoided by the members themselves sending in a joint reply.

Even allowing for this, the response, when compared with that from the educational institutions, is disappointing, since only a 33 per cent

return was received. It is hoped that by other means fuller information will ultimately be received, but in the meantime an interim Report has summarised the information contained in the replies so far received.[6]

The laboratories which have so far replied are classified roughly in Table III.

Table III. Classification of Laboratories.

	Per cent
Research Institutions	40,4
Chemical Manufacturers	15,4
Analysts	13,5
Food and Allied Products	9,6
Metallurgical firms	5,8
Paper manufacturers	3,8
Glass manufacturers	1,9
Engineering firms	1,9
Unclassified	7,7

Of these, 75 per cent proved to use a number of branches of microchemistry, 19,2 per cent used single methods, while 5,8 per cent did not use microchemistry at all. A detailed analysis, given in Table IV, shows the incidence of the various branches.

Table IV. Applications.

	Per cent
General Microchemistry	75,0
Colorimetric Analysis only	7,7
Organic Quantitative Analysis only	5,8
Spectroscopy only	1,9
Isolated methods only	3,8
None	5,8
Colorimetric analysis	71,2
Inorganic volumetric analysis	46,2
Organic quantitative analysis	42,3
Inorganic gravimetric analysis	32,7
Polarography	25,0
Other electrochemical methods	17,3
Spectrography	17,3
Inorganic qualitative analysis	15,4
Chromatography	15,4
Gas analysis	13,5
Chemical microscopy	11,5
Organic qualitative analysis	9,6
Unclassified uses	21,2

Examination of the results in another way gives an average of over three branches of microchemistry per laboratory.

The methods are applied in some cases to the determination of traces in large samples, while other workers apply them to initially small samples. Over 50 per cent of the organisations use one or more of the methods as a routine procedure.

One of the most interesting pieces of information was the listing, by the organisations concerned, of the advantages which micro methods possess over their corresponding macro procedures. These have been classified roughly in Table V.

Table V. Advantages.

	No. of organisations
(a)	
The only method applicable	15
Applicable to small samples	13
Applicable to valuable specimens	3
(b)	
Economy in time	16
Economy in reagents	6
Economy in space	3
Economy in glassware	3
Economy in personnel	2
Economy in fuel	1
Elimination of acid fumes	1
(c)	
Value in general training	6
Greater accuracy	6
Better work	4
Ease of manipulation	3

It is curious to note that two of the replies claim, in opposition to the views collected in Table V, that there is a greater strain on the workers, while one reply refers to a loss in time rather than an economy.

About one-third of the replies specifically express a demand for more microchemical training in general education of chemists, a fact which confirms the view held by the author concerning the close relation between education and application.

Two other points of importance energe even at this stage in the investigation. The first is the widespread application of colorimetric analysis, which would seem to have displaced organic quantitative analysis from the lead which it held ten or fifteen years ago. It is interesting to collate this with the results from the educational census, which shows that organic quantitative analysis still retains its lead in that sphere. Although separate data are not available for colorimetric analysis

in teaching, it is clear that the educational institutions lag considerably behind industrial and research practice in this respect.

The second point is the fact that most organisations which introduce microchemistry obviously find that it is of general application, and it is the exception to find the application limited to a single technique in any one organisation. This also has its lesson for the teachers, who should thereby be induced to base their instruction as broadly as possible in the first instance. Advanced courses on specialist lines are, of course, necessary, but the first aim should be to provide a broad liberal education in the field of microchemistry, embracing the fundamentals of many techniques and outlining the multifarious ramifications of the subject.

It is clear from this beginning that as information regarding the applications of microchemistry in Great Britain accumulate, it will be possible to apply the information to the general benefit of the subject, both directly and through the educational establishment. If the other means of obtaining the necessary information at present being tapped give a satisfactory return, it should be possible to expand this necessarily brief resume of the present position very considerably, in the not too distant future.

That the practice of microchemistry is active is clear from the published papers dealing with microchemical topics. At some future date it is hoped to present a bibliography of such papers published in Great Britain during the war years. It may be of value to note here in passing that numerous such have appeared. In this connection one would mention in particular the *Analyst*, which contains frequent research papers of microchemical importance, and in which many of the papers read at meetings of the Microchemistry Group are published; and *Metallurgia*, which, since the end of 1943, has published a four-page supplement monthly, devoted entirely to microchemistry. In addition, of course, there have been occasional papers in the other British scientific journals.

In conclusion, then, it may fairly be claimed that microchemistry in Great Britain, whether one regards it from the point of view of organisation, instruction or application, is in a healthy and progressive condition. Any setback arising from the war must be regarded as purely temporary, and there is every indication of a considerable expansion at present and in the immediate future.

References.

[1] *H. V. A. Briscoe* and *J. Matthews*, Inst. of Chem. Monograph **1931**.
[2] *R. Belcher*, Chem. and Ind. **21**, 158 (1943).
[3] *See*, e. g., Metallurgia **28**, 303 (1943); Chem. Age **49**, 445 (1943); Ind. Chemist **1948**, 605.
[4] *C. L. Wilson*, Chem. and Ind. **1945**, 258.
[5] *C. L. Wilson*, Nature **156**, 588 (1945).
[6] *C. L. Wilson*, Chem. and Ind. **1947**, 353.

Aus dem Forschungslaboratorium für Organische Chemie der Technischen Hochschule, Mexico, D. F.

Mikroapparat für Reaktionen in der Dampf- und Gasphase.

Von

J. Erdos.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 6. Dezember 1947.)

Zur Durchführung von Reaktionen in der Dampf- und Gasphase (Hydrierung usw.) ließen wir einen einfachen Apparat verfertigen, geeignet für Arbeiten mit geringen Substanzmengen.

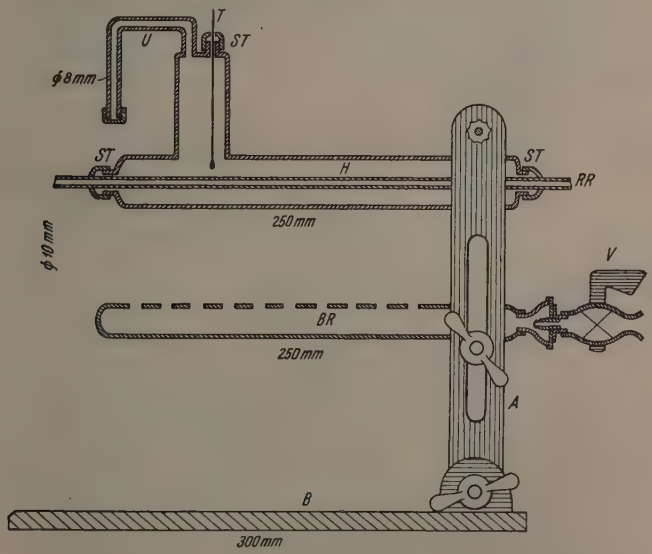


Abb. 1a.

Auf der Basisplatte (*B*) ist ein beweglicher Arm (*A*) befestigt, welcher einerseits den in den Arm verschiebbaren Brenner (*BR*), anderseits das aus rostfreiem Stahl verfertigte Heizrohr (*H*) hält. Im Heizrohr wird

mit zwei Stopfbüchsen (ST) das eigentliche Reaktionsrohr (RR) und im Stutzen gleicherweise ein Thermometer (T) — oder Pyrometer — befestigt. — Als Heizflüssigkeit dient Glycerin oder hochsiedendes Öl; ein Überlaufrohr (U) dient zur Ableitung der Flüssigkeit. Für höhere Temperaturen benützen wir Sand.

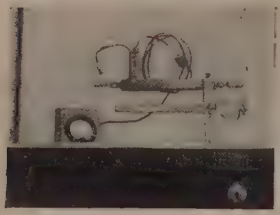


Abb. 1b.

Als Reaktionsrohre dienen solche aus Quarz, Porzellan, für relativ niedrige Temperaturen auch Glas; wir haben auch vorteilhaft solche aus Platin und aus rostfreiem Stahl benutzt; Innendurchmesser 1 bis 6 mm.

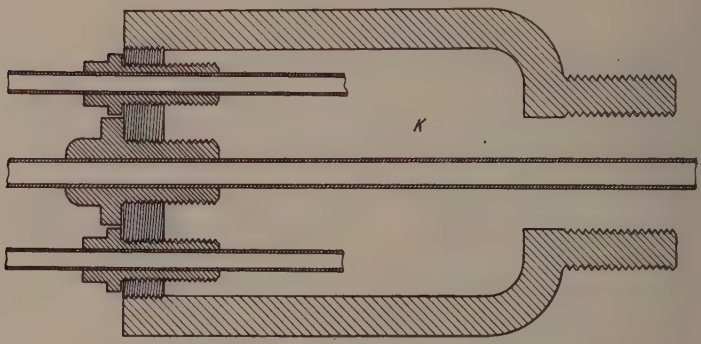


Abb. 2.

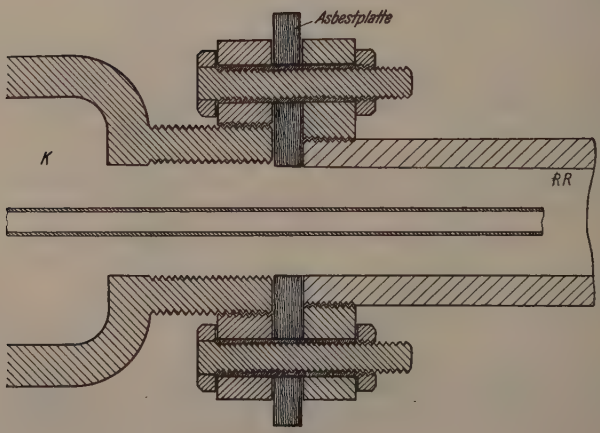


Abb. 3.

Das Reaktionsrohr kann mit einem Kopfteil (K) versehen werden, welcher das bequeme Arbeiten mit zwei oder mehr Substanzen in der Dampf- oder Gasphase zuläßt. Der Kopfteil ist mit dem metallischen

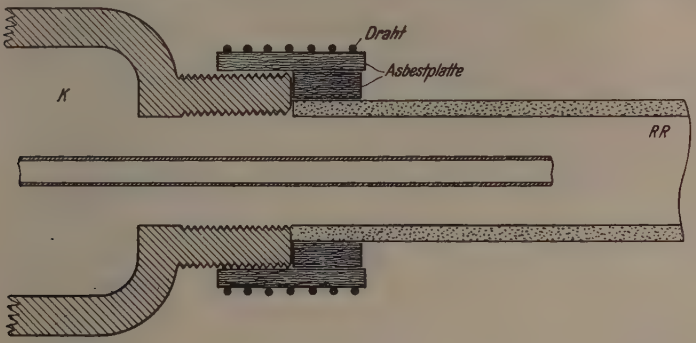


Abb. 4a.

Reaktionsrohr einfach zusammengeschraubt oder aber, um die Erwärmung des aus dem Apparat herausragenden Teiles zu vermindern, mit einem Fiansch und eine dazwischengelegte Asbestplatte isoliert (Abb. 3).

Quarz-, Porzellan- oder Glasrohre verbinden wir mit dem Kopfteil in einfacher Weise: Die Enden werden zusammengesetzt, mit einer in

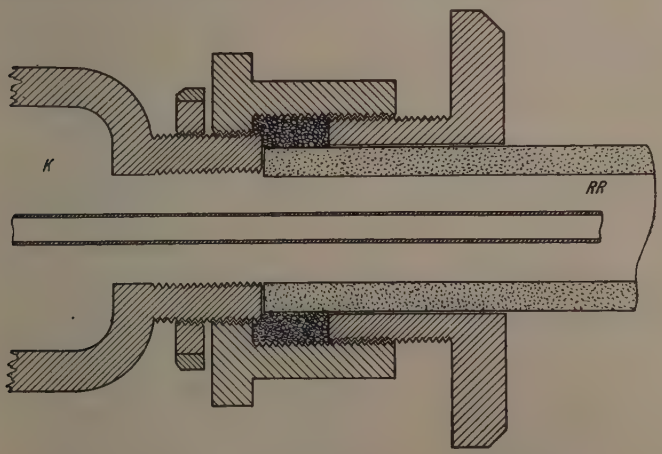


Abb. 4b.

Wasserglaslösung angefeuchteten Asbestpappe umwickelt und nachher mit Draht oder Blechstreifen fest umbunden (Abb. 4a). Oder aber vereinigen wir die Enden mit einer Stopfbüchse (Abb. 4b).

In den Kopfteil werden Einleitungsrohre von passender Länge entweder eingeschraubt, wenn Metallrohre zulässig sind; Quarz-, Porzellan-, Glas- sowie auch ganz dünnwandige Platin- oder aus Speziallegierungen hergestellte Rohre werden mit graphitierter Asbestschnur befestigt.

Das Reaktionsrohr wird mit geeignetem porösem Material gefüllt, wie z. B. Bimsstein, Aluminiumoxyd usw., wenn nötig, mit einem Katalysator imprägniert. Die Gase oder Dämpfe werden durch die Einleitungsrohre zugeführt. Feste Stoffe oder sehr hoch siedende Flüssigkeiten können wir „vernebelt" einleiten, z. B. mittels kleiner Malerpistolen, mit Druckluft oder mit komprimierten Gasen betätigt.

Unser Apparat kann auch als Mikrodruckautoklav und auch für die Bestimmung der Halogene, Schwefel usw. dienen. Es wird zu diesen Zwecken ein dickwandiges metallenes Reaktionsrohr auf einer Seite abgeflanscht oder verschraubt, die Mikroröhrchen eingeschoben, das gegenseitige Ende ebenfalls fest verschlossen und im Heizrohr auf die gewünschte Temperatur angeheizt.

Aus dem Institut für biochemische Technologie und Lebensmittelchemie der Technischen Hochschule Graz.

Mikroanalytischer Nachweis von Erucasäure in Fetten und Ölen.[1]

Von

G. Gorbach und H. Malissa.

(Eingelangt am 11. Februar 1948.)

Wesentlich anders als der Nachweis der Öl- und Linolsäure[2] gestaltet sich der der Erucasäure, da diese, wenn man das Mikro-Twitchel-Verfahren[3] zum Abtrennen dieser einfach ungesättigten Fettsäure anwendet, zum Teil als festes Bleisalz mit ausfällt und so der nachfolgenden Oxydation entgeht, während der im Filtrat verbleibende Teil der Erucasäure bei der für den Nachweis für Öl- und Linolsäure angegebenen Arbeitsvorschrift nur zum geringsten Teil oxydiert wird. Oxydiert man aber kräftiger, d. h. wird eine höher konzentrierte Lösung von Kaliumpermanganat angewendet, so werden bereits die Dioxystearin- und die Sativinsäure zu dem entsprechenden, ziemlich leicht wasserlöslichen Oxydationsprodukte (Nonyl-, Azelainsäure u. a.) abgebaut.

H. P. Kaufmann und *H. Fiedler*[4] haben eine gute Makromethode zum Nachweis der Erucasäure angegeben. Sie verzichten auf eine Abtrennung der festen Fettsäureanteile und führen gleich in der verseiften Ölprobe die Bestimmung dieser Säure durch. Dieser Tatbestand wurde zur Grundlage der von uns ausgearbeiteten Mikromethode herangezogen.

Dioxybehensäure, das Oxydationsprodukt der Erucasäure, wird an ihrem Schmelzpunkt (132 bis 133° C), an ihrer Säurezahl (151,5) und an ihrer Kristallform (rhomboedrisch) erkannt.

Die von uns ausgearbeitete Mikromethode sieht die in nachfolgenden Zeilen angeführte Arbeitsvorschrift vor:

Reagenzienbedarf:

0,02 ml KOH ($d = 1{,}5$)
2 ml Kaliumpermanganatlösung, gesättigt
0,1 ml Schwefelsäure (1 : 3)

Gerätebedarf:

2 Spitzröhrchen, groß
1 Universal-Heizkörperstativ, komplett[5]
1 Trockenschrank mit Thermometer

Reagenzienbedarf:

ca. 1 ml Natriumbisulfitlösung, gesättigt, frisch bereitet
Äthylalkohol, 92%ig
3 ml Petroläther

Gerätebedarf:

2 Mikrorührer
1 Filtriereinrichtung nach *G. Gorbach*[6]
2 Objektträger
1 (Petri-) Schale mit Eis zum Auskristallisierenlassen
2 Mikrobüretten nach *G. Gorbach*[7]
1 Mikrorückflußkühler mit Gummischlauch[8]
3 1-ml-Pipetten, geeicht
2 Mikropipetten, graduiert, Fassungsvermögen 100 l
1 2-ml-Pipette, geeicht

Ungefähr 20 mg des zu untersuchenden Fettes werden in einem großen, zirka 5 ml fassenden Spitzröhrchen mit 0,02 ml Kalilauge ($d = 1{,}5$) und 0,3 ml 92%igen Alkohol versetzt und zirka 20 Minuten lang unter dem Mikrorückflußkühler bei 110° C verseift. Im Trockenschrank wird dann anschließend der Alkohol vertrieben und der Rückstand in 1 ml dest. Wasser gelöst. Die nun völlig flüssige und klare Seifenlösung wird auf Zimmertemperatur (15 bis 20° C) abgekühlt und dann 10 Minuten lang mit 2 ml einer gesättigten Kaliumpermanganatlösung oxydiert. (Die Lösung muß nach mehrmaligem Umschütteln durch überschüssiges $KMnO_4$ rotviolett bleiben.) Während der Oxydationszeit muß öfters mit einem Mikrorührer umgerührt werden. Dann wird mit 0,1 ml verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) angesäuert und mit einer konzentrierten Natriumbisulfitlösung entfärbt. Nach kurzem Stehenlassen wird der bei Anwesenheit von Dioxybehensäure auftretende, stark flockige Niederschlag mit Hilfe der umgekehrten Filtration[6] von der Lösung getrennt, mehrmals mit warmem Wasser gewaschen (zirka 5 ml), d. h. so lange, bis einige Tropfen des Filtrats keinen Abdampfrückstand zurücklassen. Nach dem Filtrieren wird der Rückstand mit 1 ml Alkohol, 92%ig, aufgenommen und in der Hitze gelöst. Die alkoholische Lösung wird anschließend auf 0,3 bis 0,5 ml eingeengt und zum Auskristallisieren der Oxydationsprodukte in eine Schale mit Eis gestellt. Das so erhaltene Produkt wird mit 1 ml eisgekühltem 92%igen Alkohol und dreimal mit je 1 ml Petroläther gewaschen, um die ebenfalls abgeschiedenen und im Rückstand befindlichen festen Fettsäuren zu entfernen.

Zum Schluß wird im Trockenschrank ungefähr 30 Minuten bei 70 bis 80° C getrocknet und dann die Kristallform, der Schmelzpunkt und die Säurezahl bestimmt. Wenn nötig, muß auch noch ein- oder zweimal umkristallisiert werden.

Es ist notwendig, die Seifenlösung möglichst restlos von Alkohol zu befreien, da dessen Anwesenheit leicht zur Bildung von Emulsionen führt, die ihrerseits die Abscheidung der Dioxybehensäure sehr erschweren.

Weiterhin muß beachtet werden, daß die Seifen restlos gelöst sind und die Lösung gut flüssig ist, andernfalls die Oxydation in der angegebenen Zeit nicht vollständig ist, bzw. die Oxydation eventuell anwesender Ölsäure zum Teil bei der Dioxystearinsäure stehen bleiben würde.

Einige Ergebnisse, welche bei dem Nachweis der Erucasäure im Rübsenöl gewonnen wurden und die deutlich die relativ große Beständigkeit der Erucasäure gegenüber der Einwirkung von Kaliumpermanganat zeigt, sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt. Daraus ist zu entnehmen, daß bei einer Einwirkungszeit von 10 Minuten die größte Ausbeute erhalten wird, die aber bei 2 Stunden schon eine sehr merkliche Einbuße erleidet.

Tabelle 1.

Nr.	Einw. mg	Oxyd.-zeit	Ausw. mg	%	Mittel-wert	Nr.	Einw. mg	Oxyd.-zeit	Ausw. mg	%	Mittel-wert
1	20,3	5′	7,5	33,4		11	20,5	60′	7,4	32,8	34,1
2	20,4	5′	7,4	32,8	32,7	12	25,6	60′	9,5	34,7	
3	20,8	5′	8,1	31,8		13	20,9	2h	7,0	30,4	
4	20,4	10′	8,0	35,5		14	20,9	2h	7,1	30,9	30,6
5	21,0	10′	8,7	38,1	36,0	15	20,6	2h	7,0	30,7	
6	21,0	10′	8,5	36,9		16	20,3	4h	6,2	27,7	27,9
7	21,1	30′	8,1	34,6		17	20,1	4h	6,2	28,0	
8	21,0	30′	8,1	34,8	34,6	18	20,1	6h	5,3	23,9	
9	21,1	30′	8,0	34,4		19	20,1	6h	5,2	23,5	24,1
10	20,5	60′	7,9	35,0	34,1	20	12,7	6h	3,0	25,0	

Literatur.

[1] 11. Mitteilung der Reihe über: Anwendung von Mikromethoden auf dem Fettgebiet. *G. Gorbach* und Mitarbeiter: 1. Mitt. Fette und Seifen **47**, 499 (1940); 2. Mitt. **49**, 553 (1942); 3. Mitt. **49**, 625 (1942); 4. Mitt. **51**, 33 (1944); 5. Mitt. **51**, 6 (1944); 6. Mitt. **51**, 93 (1944); 7. Mitt. **51**, 94 (1944); 8. Mitt. **51**, 129 (1944); 9. Mitt. **51**, 171 (1944); 10. Mitt. Mikrochem. **33**, 145 (1947).

[2] *G. Gorbach* und *H. Malissa*, Mikrochem. **33**, 145 (1947).

[3] *G. Gorbach*, Fette und Seifen **51**, 94 (1944).

[4] *H. P. Kaufmann* und *H. Fiedler*, Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. 4, S. 213. Berlin: Verlag J. Springer. 1939.

[5] *G. Gorbach*, Mikrochem. **31**, 117, 120 (1944).

[6] *G. Gorbach*, Mikrochem. **31**, 314 (1944).

[7] *G. Gorbach*, Mikrochem. **31**, 317 (1944).

[8] *G. Gorbach*, Mikrochem. **31**, 112, 113 (1944).

Aus dem Carlsberg-Laboratorium, Kopenhagen.

Der Cartesianische Taucher.

Von

H. Holter.

Mit 13 Abbildungen.

(Eingelangt am 18. Februar 1948.)

Die Brauchbarkeit des Cartesianischen Tauchers zur Messung von Gasvolumina wurde im Jahre 1937 von *K. Linderstrøm-Lang*[8] erkannt, und im gleichen Jahre gaben *Linderstrøm-Lang* und *D. Glick*[9] die erste Beschreibung einer auf diesem Prinzip beruhenden Methodik zur Messung von Gasreaktionen. Seither hat dieses neue analytische Werkzeug in mehreren Laboratorien seinen Wert bewiesen und seine Theorie und Praxis ist heute so eingehend bearbeitet (*Linderstrøm-Lang*;[13] *Holter*[5]), daß eine zusammenfassende Darstellung vom mikrochemischen Gesichtspunkt aus gerechtfertigt erscheint. Wenngleich nämlich der Taucher bis jetzt vor allem das Interesse der mehr biologisch orientierten Chemiker erweckt hat, was schon aus der häufig auf ihn angewandten Bezeichnung „Mikro-Respirometer" hervorgeht, so muß doch betont werden, daß seine Anwendungsmöglichkeiten viel weiter reichen, da er prinzipiell, ganz ebenso wie der Warburg-Apparat, zur messenden Verfolgung aller Reaktionen geeignet ist, bei denen Gase gebildet oder verbraucht werden.

Es soll daher im folgenden der Taucher in seiner gegenwärtig benützten Form kurz beschrieben und sein Gebrauch an Hand einiger Anwendungsbeispiele illustriert werden.

I. Taucher und Hilfsapparate.

1. Wirkungsweise.

Das Prinzip der Methode ist das folgende: Der Taucher besteht aus einem dünnwandigen Glaskölbchen, das mit Gas gefüllt ist und in einer geeigneten Flüssigkeit schwebt. Sein Gewicht ist so abgepaßt, daß er bei einem Druck von 1 Atm. eben zum Boden des Schwebegefäßes absinkt. Vermindert man den Druck, so erhöht die Ausdehnung des Gases den Auftrieb des Tauchers, und man kann durch geeignete Druckregelung den

Taucher auf einem vorher gewählten Niveau in labilem Gleichgewicht schwebend halten. Verändert sich infolge irgendeiner Reaktion die im Taucher eingeschlossene Gasmenge, so verändert sich auch der die Wiederherstellung des Ausgangsvolumens anzeigende Gleichgewichtsdruck, und man kann nach Messung des Druckes die Veränderung der Gasmenge berechnen, da die Beziehung

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta p}{p}$$

angenäherte Gültigkeit hat (wobei V das Gasvolumen des Tauchers und p den Gleichgewichtsdruck bezeichnet). Die Druckmessung hat sich in der Praxis als auf 1 mm Wasser reproduzierbar erwiesen. Da der Gesamtdruck etwa 1 Atm. ($\sim$10300 mm Wasser) beträgt und das Volumen der am häufigsten verwendeten Taucher in der Größenordnung 5 bis 10 μl liegt, entspricht die Meßgenauigkeit des Instrumentes einer Änderung des Gasvolumens von $0{,}5 - 1 \times 10^{-3}$ μl.

2. Apparatur und Messung.

Abb. 1 zeigt schematisch die *Grundelemente* des Apparates. Rechts ist der Taucher selbst in seiner einfachsten Form (Standardtaucher) abgebildet. Er wird in der Mikroflamme aus einer dünnwandigen Kapillare geblasen und besteht aus *Hals*, *Hauptraum* und *Schwanz*. Der letztere besteht aus massivem Glas, regelt das Tauchergewicht und sichert die aufrechte Stellung des gefüllten und schwebenden Tauchers. Das Reaktionsgemisch befindet sich am Boden des Hauptraumes („Bodentropfen" *a*); der gefüllte Taucher enthält außerdem einen oder mehrere „Halstropfen", von denen nur einer, der meist unentbehrliche Öltropfen *b*, in der Abbildung wiedergegeben ist. Die Halstropfen sind bei Volumenänderungen frei auf und ab beweglich. Das Schwebemedium erstreckt sich ein Stück in den Taucherhals („Mündungstropfen" *c*); sein Grenzmeniskus bezeichnet die Grenze zwischen Taucherinnerem und Außenwelt.

Das Schwebemedium[11] ist bei den meisten Versuchsanordnungen eine starke Salzlösung (13,7 g NaCl + 27,2 g $NaNO_3$ + 59,1 g H_2O; Dichte 1,325), in der die praktisch am häufigsten vorkommenden Gase schwer löslich sind. Dies erfordert eine Anordnung zur Verhinderung der Destillation von Wasser aus dem Bodentropfen ins Schwebemedium, was durch das Anbringen eines Halstropfens aus Paraffinöl erreicht wird.

Der Apparat wird folgendermaßen benutzt (Abb. 1, links): Der gefüllte Taucher wird in ein Schwebegefäß *E* eingebracht, das in einen Wasserthermostaten taucht. *E* wird mit einem U-Manometer *D* verbunden und der Gleichgewichtsdruck des Tauchers bestimmt. Dies geschieht, indem man mit Hilfe der Schrauben *B* (grob) und *C* (fein) den

flüssigkeitsgefüllten Gummischlauch A zusammenpreßt und damit das Niveau der Manometerflüssigkeit (Brodie) im U-Rohr D so lange verändert, bis der Taucher in der Höhe der willkürlich gewählten Marke F zum Stillstand kommt. Die Niveaudifferenz in D wird dann mit einer Genauigkeit von 1 mm abgelesen. Die Druckmessung wird mit passenden

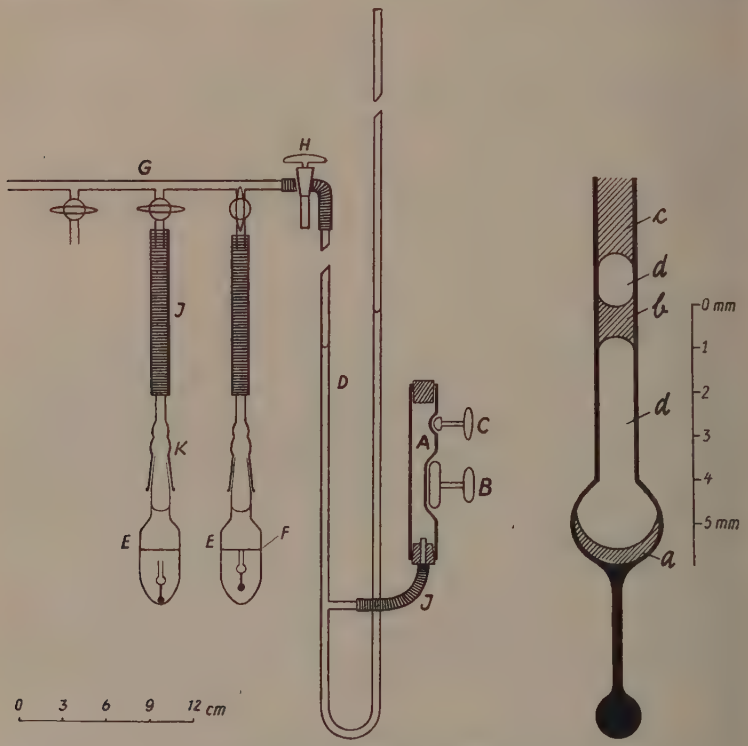


Abb. 1. Taucher und Meßanordnung.
Taucher: a = Bodentropfen, b = Halstropfen, c = Mündungstropfen, d = Gasraum. Meßapparat: A = Gummischlauch, B = Grobschraube, C = Feinschraube, D = Manometerrohr, E = Schwebegefäß, F = Ringmarke, G = Verbindungsrohr, H = Dreiweghahn, J = Schlauchverbindungen, K = Normalschliffe.

Zeitabständen wiederholt und die Volumsänderung des im Taucher eingeschlossenen Gases berechnet.

Der Idealfall wäre ein Taucher, der mit vollkommener Beweglichkeit in einem Medium schwebt, in dem die Tauchergase vollständig unlöslich sind. Quecksilber würde die letztere Bedingung erfüllen, hat aber, auch abgesehen von seiner Undurchsichtigkeit, andere Nachteile, die seine Anwendung ausschließen; vor allem den, daß die Kapillarkräfte an der

Grenzfläche Hg—Glas schlecht definiert sind. Viele andere Flüssigkeiten, die in mancher Beziehung geeignet wären (z. B. Glycerin), sind zu viskös. Alles in allem haben wäßrige Salzlösungen sich am besten bewährt. Die Kapillarkräfte an den verschiedenen Menisken der Halstropfen können Fehler in den Druckmessungen verursachen. Sie werden vermindert,

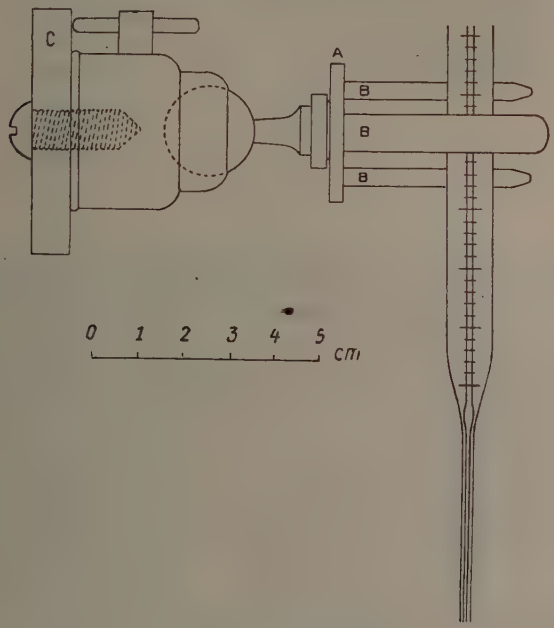


Abb. 2. Pipettenhalter.
A = Kugelgelenk, *B* = Federklemmen.

wenn man durch Natriumtaurocholatzusatz für gute Benetzung und Ausbildung der Menisken sorgt.

Da die Löslichkeit der Tauchergase und besonders von CO_2 in den praktisch brauchbaren Schwebemedien zwar herabgesetzt, aber nicht eliminiert ist, kann ein langsamer Gasaustausch nicht vermieden werden. Zur Verminderung dieser Fehlerquelle kann man das Medium mit der Gasmischung des Tauchers beim erwarteten Mitteldruck des Versuches sättigen, was aber oft undurchführbar ist, da sich ja gerade die Zusammensetzung des Gasgemisches durch die Reaktion verändert; oder man kann das Diffusionsareal verkleinern, indem man den Taucherhals durch lose sitzende Stopfen aus Glas oder Kunststoff verschließt. Diese Stopfen können im Mündungstropfen oder einem der Halstropfen angebracht

werden, wo sie von den Menisken getragen werden. Wenn ihr Durchmesser etwa 50 μ kleiner ist als der Innendurchmesser des Taucherhalses, sind sie frei mit dem Meniskus beweglich und stören die Druckmessung nicht.

Die Löslichkeitsverhältnisse und Diffusionsgeschwindigkeiten der Tauchergase in den flüssigen Phasen des Taucherinneren sind natürlich ein Kapitel für sich. Die betreffenden Probleme wurden sowohl praktisch als in ihrer oft ziemlich verwickelten Theorie eingehend untersucht[11] und sind zu berücksichtigen, wenn man Versuchsanordnungen wünscht, die sich von den Standardbedingungen wesentlich unterscheiden.

3. Hilfsapparate.

Die Schwebegefäße im Thermostaten sind, wie auf Abb. 1 angedeutet, so angeordnet, daß man eine Reihe von Tauchern (6 bis 8) gleichzeitig im

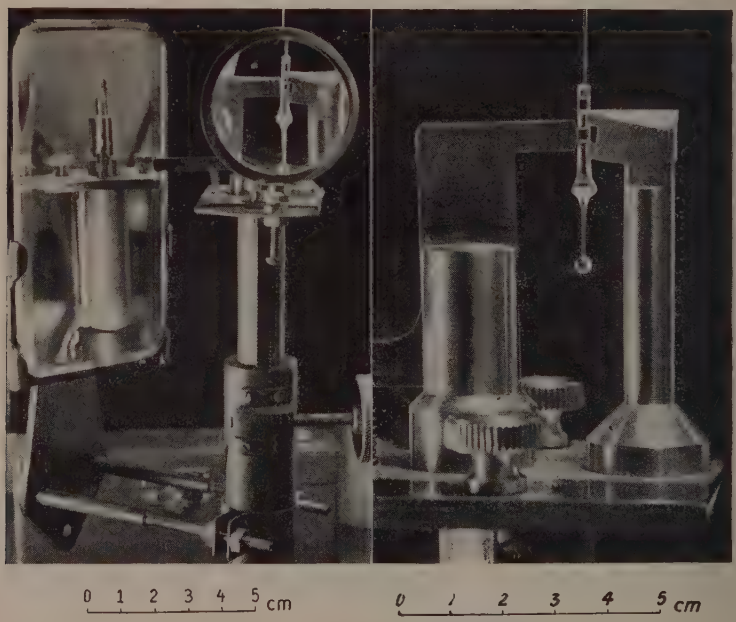


Abb. 3. Anbringen der Halstropfen.

Gang halten und mit Hilfe von Hähnen zur jeweiligen Druckmessung mit dem Manometer verbinden kann. Der „offene" Arm des Manometers steht in Verbindung mit einer luftgefüllten Flasche, die sich gleichfalls im Thermostaten befindet, so daß die Taucher vom Barometerdruck und kleineren Temperaturschwankungen unabhängig werden. Diese An-

ordnung erleichtert die Auswertung der Versuchsergebnisse und die Anstellung von Reihenversuchen.

Zum *Füllen* der Taucher dient eine Reihe von Mikropipetten. Die Pipetten werden in Haltern fixiert (Abb. 2), die mit einem Kugelgelenk verbunden sind, so daß die Pipettenspitze parallel zu dem von einer geeigneten Klemme gehaltenen Taucherhals eingestellt und zentrisch in diesen eingeführt werden kann (Abb. 3). Die Pipetten selbst gehören zu verschiedenen Typen, je nach ihrem Zweck. Zum Setzen der Halstropfen genügen eingeteilte Pipetten aus Thermometerrohr (Abb. 2), welche Volumina von einigen Zehntel μl mit einer Genauigkeit von wenigen Prozenten zu messen gestatten. Wird höhere Genauigkeit gefordert, z. B. beim Abpipettieren der Reagentien des Bodentropfens, so verwendet man Vollpipetten vom Konstriktionstypus (*Levy*[7]). Gut bewährt haben sich bei der Handhabung so kleiner Flüssigkeitsmengen die „Bremspipetten" (*Holter*[5]). Das Prinzip dieser Pipetten beruht darauf, daß die Geschwindigkeit des Auslaufs nicht durch die Weite der Pipettenspitze geregelt wird, sondern durch die Bremsung des Luftstroms, welcher gleichzeitig die obere Pipettenmündung passiert. Die Bremsung kann auf verschiedene Weise erfolgen (vgl. *Claff*[3]). Der Verfasser zieht seiner Einfachheit wegen jenen Typus vor (Abb. 4), in dem das obere Pipettenende zu einem sehr dünnen Haarrohr (*E*) ausgezogen ist, das die Bremse darstellt. Abb. 4 zeigt eine weite, zylindrische Bremspipette (*A*) und ihre Anbringung in einem Glasrohr (*C*), das die Verbindung mit dem Munde vermittelt. Solche Pipetten benützt man zum Einführen von Organismen und dergleichen in den Bodentropfen, zugleich mit gemessenen Flüssigkeitsmengen. Doch kann natürlich jede Pipettentype, auch die Konstriktionspipette, mit einer Bremse kombiniert werden, wodurch man die in diesen Dimensionen oft sehr störende, ruckweise Entleerung der Pipette vermeidet.

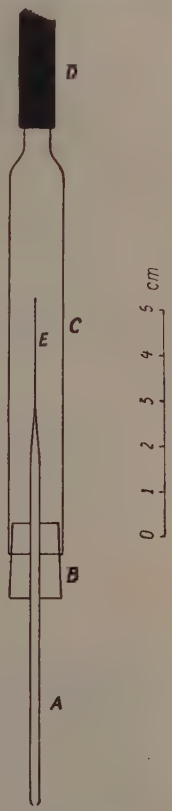


Abb. 4. Bremspipette. *A* = eigentliche Pipette, *B* = Stopfen, *C* = Glasmantel, *D* = Schlauch, *E* = Bremsspitze.

Endlich wäre noch anzuführen, daß alle Pipetten leicht mit gasdurchströmten Glasmänteln umgeben werden können, die es gestatten, die Taucher unter anaeroben Bedingungen zu füllen.

Es ist natürlich auf so beschränktem Raum nicht möglich, auf die Praxis der Handhabung der Taucher einzugehen. Wer die Methodik

erlernen will, muß auf die Originalarbeiten verwiesen werden.[5,10] Es sollte nur versucht werden, durch kurze Hinweise auf einige Hilfsapparate ein etwas lebendigeres Bild davon zu geben, wie sich die Arbeit mit dem Taucher praktisch gestaltet. Die Schwierigkeiten der Arbeit in diesen Dimensionen werden meist überschätzt. Das eigentliche Füllen eines Tauchers mit drei verschiedenen Flüssigkeiten dauert etwa 5 Minuten, die gesamte Reihe von Manipulationen, einschließlich Wiederfüllen der Pipetten usw., etwa das Doppelte. Eine Serie von Tauchern kann also von einem Experimentator mit Zeitintervallen von etwa 10 bis 15 Minuten in den Thermostaten eingebracht werden. Die Messung des Gleichgewichtsdruckes erfordert etwa 2 bis 3 Minuten.

4. Verschiedene Taucherformen und Füllungstypen.

Bis jetzt wurde nur von der auf Abb. 1 dargestellten Grundform des Tauchers gesprochen. Diese Form kann natürlich variiert werden, ebenso wie die Füllung, d. h. die Anordnung der Boden- und Halstropfen. Abb. 5

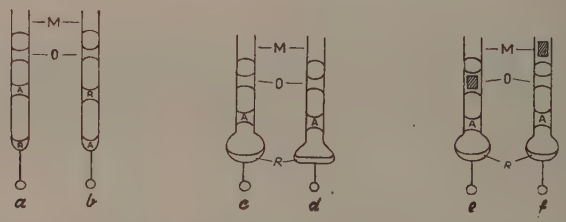


Abb. 5.

1. Hauptbedingung kleines Volumen: *Zylindrischer Taucher.**
   a) Gasausgleich zwischen *R* und Gasphase genügend, auch bei kleiner Oberfläche von *R*.
   b) Gasausgleich erfordert große Oberfläche von *R*.
2. Hauptbedingung große Oberfläche von *R*: *Kolbenförmiger Taucher.*
   c) Großer Gasraum.
   d) Kleinerer Gasraum.
   Halsdurchmesser und Länge von *M* regeln den Diffusionsverlust aus dem Taucher.
3. Hauptbedingung Gasdichte des Tauchers: *Stopfen.*
   e) Stopfen in *O*.
   f) Stopfen in *M*.

zeigt eine Reihe von Taucherformen und Tropfenanordnungen, die sich in der Praxis bewährt haben, und gibt zugleich einen Begriff davon, welche Faktoren bei der Zurechtlegung eines Taucherexperimentes berücksichtigt werden sollen. Als Zweck des Versuches ist in allen Fällen angenommen die Messung des Sauerstoffverbrauches in einem atmenden,

* Wenn das Volumen noch kleiner gehalten werden soll (um eine Zehnerpotenz oder mehr), muß der Kapillartaucher verwendet werden (vgl. Anhang), welcher eine von der hier beschriebenen verschiedene Füllungstechnik erfordert.

Kohlendioxyd ausscheidenden System. *R* ist der Reaktionstropfen, *A* der das Kohlendioxyd absorbierende Alkalitropfen, *O* der Öltropfen, *M* der Mündungstropfen.

Wie aus Abb. 5 hervorgeht, spielt die Berücksichtigung des Gasausgleichs durch die Grenzflächen eine wichtige Rolle, da die Reaktionslösungen in den Tauchern ja im allgemeinen nicht gerührt werden können. Die Oberflächen der Menisken sind jedoch so groß, daß die Diffusionsgeschwindigkeiten zum Gasausgleich ausreichen (vgl. [11] und [13]).

5. Mischung von Halstropfen.

Soll eine Reaktion erst nach dem Verschließen des Tauchers eingeleitet werden, so geschieht das, indem man die beiden zu mischenden Tropfen in den Hals des Tauchers einführt, den einen als gewöhnlichen Halstropfen, der das ganze Lumen des Halses erfüllt, den zweiten etwa 2 mm darunter. Der zweite Tropfen muß so klein sein ($< 0{,}3\ \mu$l), daß er das Halslumen *nicht* ausfüllt, sondern seitlich im Halse sitzt. Legt man dann einen passenden Überdruck an, so verschiebt sich nur der den Hals ausfüllende Tropfen, der seitliche behält seinen Platz, und man kann so die beiden Flüssigkeiten vereinigen und durch wiederholtes Auf- und Abverschieben mischen. Man verhindert die Ausbreitung von Tropfen 2, indem man entweder die Taucherwand mit Paraffin überzieht (*Anfinsen* und *Claff*[1]) oder den Tropfen durch geeignete Zusätze (Gummi arabicum) sehr viskös macht.

II. Auswertung der Messungen.

1. Kontroll-Taucher.

Die ersten mit dem Cartesianischen Taucher ausgeführten Arbeiten[2,9] erforderten, analog dem Warburg-Apparat, ein *Thermobarometer*, d. h. einen leeren Taucher, der die Änderung des Barometerstandes und der

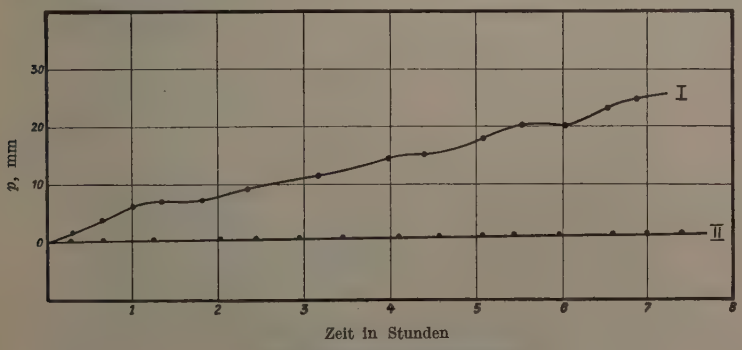


Abb. 6. Wirkung der Luftflasche.

Thermostatentemperatur registrierte. Dies ist durch die Einführung der Luftflasche (Abschnitt I, 3) überflüssig geworden. Zwar erfordern natürlich die meisten Versuchsanordnungen immer noch die Beobachtung eines Kontroll-Tauchers, doch registriert dieser den Einfluß ganz anderer Faktoren, wie Gasabsorption der Lösungsmittel, Diffusionsverluste u. dgl., deren Größe im Vergleich mit dem Barometereffekt meist gering ist.

Der Unterschied zwischen Thermobarometer und Kontrolltaucher geht aus Abb. 6 hervor. Sie zeigt die Gleichgewichtsdrucke zweier Taucher mit genau gleicher Füllung (Bodentropfen: Meerwasser; Halstropfen: 0,5 μl NaOH und Paraffinöl), aber mit dem Unterschied, daß das Manometer bei I mit der Außenluft, bei II mit der Luftflasche im Thermostaten kommuniziert.

2. Berechnungen.

Die Theorie des Cartesianischen Tauchers ist von *Linderstøm-Lang*[13] behandelt worden. Sie soll hier nicht ausführlich wiedergegeben, sondern nur das zum Verständnis des Tauchers unbedingt Nötige kurz angeführt werden.

a) Das Gleichgewichtsvolumen.

Charakteristisch für den Taucher ist, daß das Volumen der eingeschlossenen Gase im Messungsaugenblicke immer wieder auf den konstanten, durch die Schwebebedingung festgelegten Ausgangswert zurückgebracht wird, zwischen den Messungen aber veränderlich ist.

Die fundamentale „Tauchergleichung" gibt Ausdruck für die Gleichgewichtsbedingung, derzufolge das gesammelte spezifische Gewicht des schwebenden Tauchers gleich der Dichte des Schwebemediums sein muß:

$$\varphi_M = \frac{g_D + v_O \varphi_O + v_W \varphi_W}{V + v_O + v_W + g_D/\varphi_{gl}}.$$

Hierbei bedeutet V das Volumen der Gasphase des Tauchers im Gleichgewichte, g_D das Gewicht des leeren Tauchers, v_O, v_W die Volumina und φ_O, φ_W, φ_M, φ_{gl} die Dichten des Paraffinöls, der wäßrigen Tropfen, des Mediums und des Taucherglases.

Die Größe, die uns vor allem interessiert, ist V, das Volumen der im Taucher eingeschlossenen Gase. Es kann bestimmt werden entweder durch Subtraktion der Volumina der flüssigen Anteile der Taucherfüllung von dem durch Auswägen bestimmten Gesamtvolumen des leeren Tauchers oder durch Berechnung nach der aus der Tauchergleichung gewonnenen Formel:

$$V = \frac{g_D + v_O \varphi_O + v_W \varphi_W - v_O \varphi_M - v_W \varphi_M - g_D \varphi_M/\varphi_{gl}}{\varphi_M}.$$

Der letztgenannte Weg hat sich in der Praxis als der leichteste erwiesen. Die Formel gibt direkt das Gasvolumen des im Gleichgewichte

schwebenden Tauchers, bei der Versuchstemperatur und dem Gleichgewichtsdruck und vermeidet vor allem die unsichere Volumenbestimmung des Mündungstropfens.

b) Justierung des Tauchers.

Aus der Tauchergleichung folgt auch das Gewicht, das der leere Taucher haben muß, um mit der geplanten Füllung bei zirka 1 Atm. Druck zu schweben. Dieses Gewicht ist

$$g_D = \frac{v_T \varphi_M - v_O \varphi_O - v_W \varphi_W - v_M \varphi_M}{1 - \varphi_M/\varphi_{Gl}},$$

wobei v_T das Gesamtvolumen des leeren Tauchers bedeutet.

Das *Justieren* des Tauchers vor seinem erstmaligen Gebrauch besteht darin, daß man v_T durch Auswägen bestimmt (eine Genauigkeit von 0,1 mg ist ausreichend), die geplanten Volumina der Taucherfüllung und die genau zu bestimmenden spezifischen Gewichte des Mediums und des Taucherglases in die obige Formel einsetzt, und dann solange Glas an den Schwanz des Tauchers anschmilzt, bis das gewünschte Gewicht g_D etwa erreicht ist. g_D wird schließlich mit einer Genauigkeit von 0,05 mg bestimmt. Eine eventuelle Differenz zwischen dem berechneten und tatsächlich erreichten Wert von g_D wird durch Veränderung der Länge des Mündungstropfens ausgeglichen. Man erreicht so, daß der planmäßig gefüllte Taucher bei 1 Atm. $\pm$20 cm Brodie schwebt.

c) Änderung der Gasmenge.

Man wird im allgemeinen das Versuchsergebnis als Änderung des Gasvolumens unter Normalbedingungen (1 Atm., 0°) ausdrücken. Die in Abschnitt I, 2 beschriebenen Messungen ergeben für jeden Taucher die Änderung Δp der vom Manometer abgelesenen Gleichgewichtsdrucke. Der wahre Gleichgewichtsdruck P enthält außer dem Manometerdruck p einige additive Glieder (hydrostatischen Druck, Kapillardruck usw.), von denen hier jedoch abgesehen werden kann, da sie bei geeigneter Versuchsanordnung konstant gehalten werden. Δp ist daher verbunden mit der Volumenänderung ΔV durch die einfache Beziehung:

$$\Delta V = \frac{V \Delta p}{P_O},$$

wobei P_O den Normaldruck 1 Atm. (1000 cm Brodiescher Lösung) bezeichnet. Wünscht man, wie üblich, von der Versuchstemperatur $t°$ auf Normaltemperatur zu reduzieren, so wird dieser Ausdruck noch mit dem Glied $\frac{273}{273 + t°}$ multipliziert.

Die obige Beziehung gilt mit praktisch genügender Näherung in allen Fällen, in denen die Löslichkeit der Tauchergase in den Flüssigkeiten der

Taucherfüllung gering ist (also z. B. für verdünnte wäßrige Lösungen und O_2, N_2, H_2). Ebenso gilt sie, wenn eventuelle leichtlösliche Gase (wie CO_2) bei der Reaktion zwar auftreten, aber durch Absorption zum vollständigen Verschwinden gebracht werden. Handelt es sich dagegen darum, die Volumenänderung leichtlöslicher Gase zu bestimmen, so ist die obige Formel durch Korrektionsglieder für den im Taucher durch Lösung verschwundenen Gasanteil zu erweitern. Diese Korrektionsglieder sind für einige in der Praxis häufige Kombinationen ausgearbeitet worden,[5] können jedoch hier nicht besprochen werden.

Im übrigen ist die Theorie des Tauchers von *Linderstrøm-Lang*[13] ausführlich dargestellt worden, so daß die auf unvorhergesehene Versuchsbedingungen anzuwendenden Gleichungen leicht abgeleitet werden können.

III. Anwendungsbeispiele.

Wie eingangs erwähnt, ist das Hauptanwendungsgebiet des Tauchers bis jetzt das der Respirationsmessungen, wobei die speziellen Eigenschaften der Methodik besonders gut ausgenützt werden können. Vergleichende Reihenversuche sind im Taucher leicht anzustellen, und dazu kommt noch, daß das Milieu des Tauchertropfens, der nicht gerührt zu werden braucht, von den lebenden Organismen oft besser vertragen wird als das der entsprechenden Makro-Meßinstrumente. Die hohe Empfindlichkeit des Tauchers gestattet die Messung der Atmung von Mikrotom-Gewebeschnitten, größeren einzelligen Organismen, oder aus wenigen Zellen bestehenden Organanlagen, die besonders in der Embryologie eine wichtige Rolle spielen. Da diese Anwendungsgebiete jedoch für Mikrochemiker geringeres Interesse haben, soll im folgenden nur ein derartiger Versuch wiedergegeben werden. Die übrigen Beispiele sind der derzeit noch geringen Anzahl rein analytischer Anwendungen entnommen.

1. Atmung einer Amöbe.

Als ein besonders einfaches Beispiel zeigt Abb. 7 den Sauerstoffverbrauch zweier Einzelexemplare der Süßwasseramöbe *Chaos chaos* L. Diese Amöben sind multinukleär, haben ein Volumen von etwa $2—6 \times \times 10^{-2}$ µl und eignen sich in mancher Beziehung gut zu cytochemischen und zellphysiologischen Untersuchungen. Im vorliegenden Versuche war die Taucherfüllung folgende:

Bodentropfen: 0,4 µl Kulturlösung (die Amöbe enthaltend).
Unterer Halstropfen: 0,4 µl 0,1 n NaOH.
Oberer Halstropfen: 0,4 µl Paraffinöl.
Länge der Mündungstropfen: D 16: 2,6 mm; D 16a: 3,0 mm.
Taucher D 16a enthielt keine Amöbe und fungierte als Kontrolltaucher.
Versuchstemperatur: 22,5°.
Gasvolumina: D 16: 5,77 µl; D 17: 5,11 µl.

Wie Abb. 7 zeigt, war der Sauerstoffverbrauch beider Amöben linear. Die geringe anfängliche Beugung der Atmungskurve für D 17 beruht

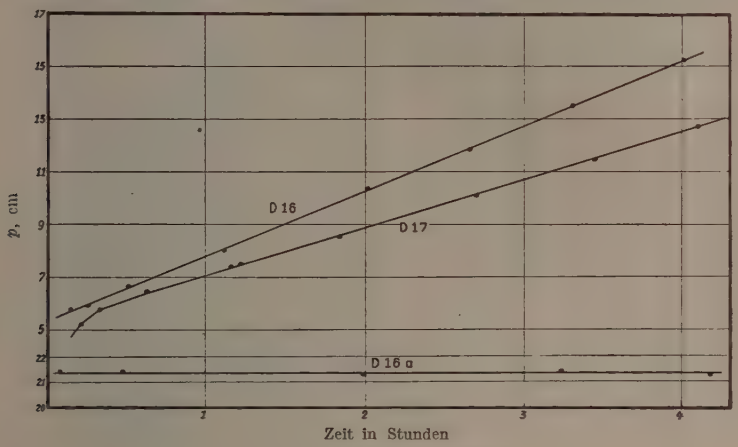


Abb. 7. Atmung zweier Amöben.

darauf, daß der Temperaturausgleich bei diesem (zuletzt in den Thermostaten eingebrachten) Taucher zu Beginn der Messungen noch nicht beendet war. Der Kontrolltaucher war konstant, d. h. es ist an der Kurvenneigung für D 16 und D 17 keine Korrektur anzubringen. Von den Kurven abgelesene Druckänderung Δp pro Stunde: D 16: 24,3 mm; D 17: 18,3 mm. Die entsprechenden Sauerstoffverbrauche ΔV (pro Stunde, 0°, 760 mm) sind

D 16: $12{,}9 \times 10^{-3}$ µl.
D 17: $8{,}6 \times 10^{-3}$ µl.

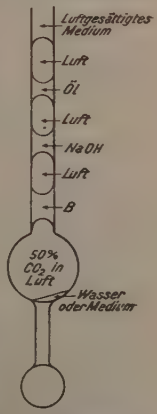


Abb. 8. Diffusionstaucher.

2. Messung der Diffusionsgeschwindigkeit.

In Verbindung mit der allgemeinen Untersuchung der Eigenschaften des Cartesianischen Tauchers benötigten *Linderstrøm-Lang* und *Holter*[11] Daten über die Geschwindigkeit der Diffusion von CO_2 durch Säulen von Paraffinöl und anderen Flüssigkeiten. Da diese Daten in der Literatur nicht zu finden waren, wurden sie mit Hilfe der Tauchermethodik bestimmt. Zu diesem Zweck dienten Taucher der in Abb. 8 dargestellten Gestalt und Füllung.

Der Hauptraum des Tauchers enthielt die zu prüfende Gasmischung, im vorliegenden Falle 50% CO_2 in Luft. B ist die Flüssigkeit, durch

welche die Diffusion stattfindet, und der darüber angebrachte NaOH-Halstropfen absorbiert CO_2 und dient zur Aufrechterhaltung des Diffusionsgefälles. Der Bodentropfen, isotonisch mit den Halstropfen, diente zur Verhinderung der Diffusion von Wasserdampf.

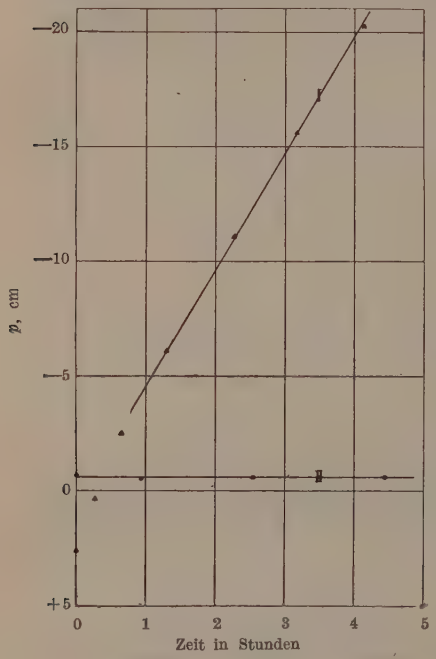


Abb. 9. Diffusion von CO_2 durch Paraffinöl.

B bestand in dem in Abb. 8 wiedergegebenen Versuch aus Paraffinöl. Der Querschnitt des Taucherhalses war 0,74 mm² und die Diffusionsstrecke (nach Korrektur für die Meniskuskrümmung) war 3,20 mm. Wie Abb. 9 zeigt, war Δp 50,7 mm pro Stunde, $V = 32{,}9\,\mu l$, entsprechend einem CO_2-Transport von 0,162 μl/Stunde. Hieraus berechnet sich für die Diffusionskonstante ϱ (die Gasmenge unter Normalbedingungen, welche in einer Stunde eine Flüssigkeitssäule von 1 mm² Querschnitt und 1 mm Höhe passiert, wenn das Diffusionsgefälle 1 Atm. beträgt) $\varrho_{CO_2} = 1{,}40\,\mu l$.

Zwei ähnliche Versuche unter veränderten Bedingungen ergaben für dasselbe Paraffinöl $\varrho_{CO_2} = 1{,}54$ und 1,46.

Von anderen Flüssigkeiten ergaben im Mittel: Wasser $\varrho_{CO_2} = 5{,}92$, Schwebemedium ($NaNO_3$, NaCl-Lösung) $\varrho_{CO_2} = 0{,}59$.

Der Wert für Wasser kann nach Literaturangaben kontrolliert werden. Aus *Hüfners*[6] Messungen ergibt sich, auf unsere Versuchsbedingungen umgerechnet, ein $\varrho_{CO_2} = 5{,}92$.

3. Bestimmung von Aneurin und Cocarboxylase.

Die Methode von *Ochoa* und *Peters*[14] zur Bestimmung von Aneurin und Cocarboxylase beruht auf der Abspaltung von CO_2 aus Brenztraubensäure durch Hefe. Befreit man nämlich die Hefe durch Waschen mit sekundärem Phosphat von den beiden genannten Vitamin-B_1-Komponenten, so ist nach Zusatz eines Überschusses von Cocarboxylase die CO_2-Entwicklung von der Aneurinmenge abhängig, oder umgekehrt bei Gegenwart eines Aneurinüberschusses von der Cocarboxylasemenge.

Westenbrink[16] hat die Methode von *Ochoa* und *Peters* den Dimensionen des Tauchers angepaßt und auf diese Weise Mengen von 10^{-4} μg Cocarb-

oxylase und 10^{-3} μg Aneurin bestimmen können. Abb. 10 zeigt als Versuchsbeispiel die Bestimmung von Aneurin.

Versuchsansatz:

Die von *Westenbrink* verwendeten Taucher hatten ein Volumen von 20 bis 30 μl. Sie wurden beschickt mit einem Bodentropfen von: 0,2 μl 1 mol. Na-Pyruvat, 0,2 μl Cocarboxylaselösung (0,001 μg), 0,2 μl Aneurinlösung, 0,5 μl Hefesuspension, alle in 0,1 m Phosphatpuffer ($p_H = 6{,}2$). Der einzige Halstropfen bestand aus 1,7 μl Paraffinöl. Gemessen wurde die in 30 Min. entwickelte CO_2-Menge. Vorkehrungen zum Verhindern des Diffusionsverlustes von CO_2 wurden nicht getroffen, da die Methodik zu dieser Zeit noch nicht genügend ausgebildet war.

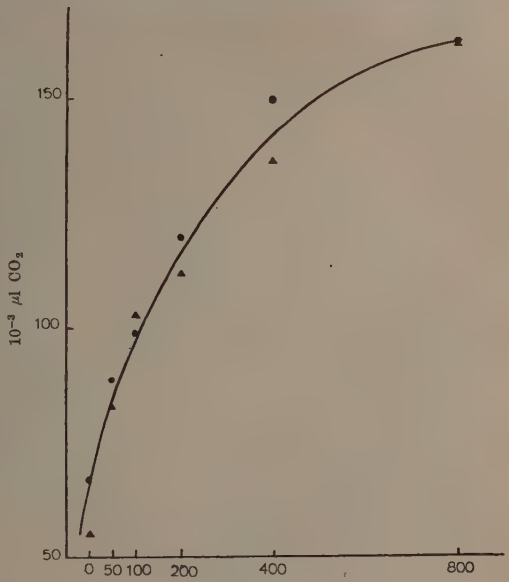


Abb. 10. Bestimmung von Aneurin.

Abb. 10 zeigt die Wirkung steigender Zusätze von Aneurin in zwei verschiedenen Versuchen. Die Kurve ist als empirische Standardkurve ohne weiteres brauchbar, könnte jedoch zweifellos bei Anwendung der in früheren Abschnitten beschriebenen Technik zur Messung von Kohlendioxyd wesentlich genauer festgelegt werden. Auch das Abbeugen der Kurve bei höheren Aneurinkonzentrationen ist wohl zum Teil der bei größeren CO_2-Mengen fühlbar werdenden Diffusion von CO_2 durch das Paraffinöl zuzuschreiben.

Die Bestimmung der Cocarboxylase wird ganz analog durchgeführt, unter Zusatz einer konstanten Aneurinmenge von 0,16 μg. Die Erfassungsgrenze der Cocarboxylase liegt, wie oben angeführt, noch eine Zehnerpotenz unter der des Aneurins.

4. Bestimmung von Tetrathionat.

Raschig[15] hat die Stickstoffentbindung aus Natriumazid und Jodlösung beschrieben und gefunden,

$$2\,NaN_3 + J_2 = 2\,NaJ + 3\,N_2,$$

daß diese Reaktion durch sulfidisch gebundenen Schwefel katalysiert wird, ein Umstand, der später von *Feigl*[4] zum qualitativen Nachweis von Sulfidschwefel ausgenützt wurde.

In Verbindung mit anderen Untersuchungen hatten wir Anlaß, diese Katalyse im Taucher zu studieren. Als Versuchsbeispiel geben wir die Stickstoffentwicklung unter dem Einfluß von Tetrathionat in zwei verschiedenen Konzentrationen wieder.

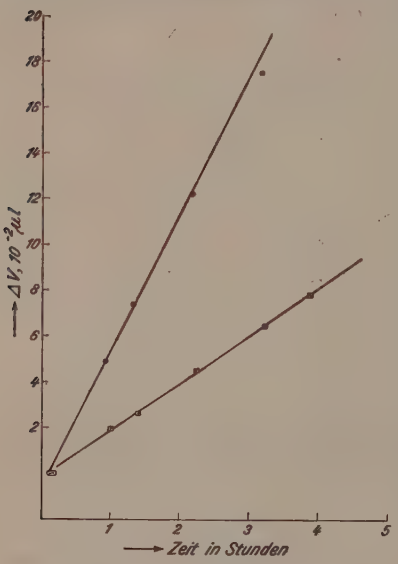


Abb. 11. Bestimmung von Tetrathionat.

Versuchsansatz:

Bodentropfen: 1 μl 0,05 m NaN_3, 0,05 m J_2 in KJ.

Halstropfen: 0,5 μl Paraffinöl.

Mündungstropfen: Taucher I 2,35 mm, Taucher II 1,80 mm.

Zu den Bodentropfen wurde 0,1 μl Na-Tetrathionat gesetzt, in Taucher I 0,013 m, in Taucher II 0,0043 m.

Abb. 11 zeigt die Neigung und Linearität der ΔV-Kurven für die N_2-Entwicklung. Das Verhältnis der Tetrathionatkonzentrationen war 3,0, das der Kurvenneigungen 3,05. Die absolute Menge von Tetrathionat in Taucher II war 0,013 γ.

IV. Anhang.

In der vorliegenden Zusammenfassung hat sich der Verfasser auf die Besprechung der technisch am besten durchgearbeiteten Taucherform, des „Standard-Tauchers", beschränkt. Das Prinzip des Cartesianischen Tauchers ist jedoch noch in anderer Weise nutzbar gemacht worden.

Ein *Kapillartaucher* wurde 1943 von *E. Zeuthen*[17] beschrieben. Er besteht aus einer beiderseits offenen Kapillare von 0,15 bis 0,2 mm innerem Durchmesser, 5 bis 7 mm Länge und einem Gasvolumen von 0,05 bis 0,1 μl.

Der in Abb. 12 dargestellte Taucher hat einen Durchmesser von 0,17 mm und ist 6 mm lang. Er ist an beiden Enden mit Mündungstropfen (M_1 und M_2) geschlossen, die aus dem Schwebemedium bestehen. Die innere Füllung besteht aus dem Reaktionstropfen (W), zwei Paraffinöltropfen (PO_1 und PO_2) und einem Tropfen (P) aus festem Paraffin, der die flüssigen Phasen in ihrer Lage fixiert. L_1 bis L_3 sind die Gasräume.

Die Wirkungsweise entspricht der des gewöhnlichen Tauchers. Die Diffusionsverluste sind größer infolge der den geringeren Dimensionen entsprechenden relativen Oberflächenvergrößerung, und die Meßgenauigkeit wird daher begrenzt von der Konstanz der Kontrolltaucher. Die

Fehlergrenze ist daher etwa $2 \times 10^{-5}\,\mu l$, und das Anwendungsgebiet des Kapillartauchers liegt bei Volumenänderungen von etwa 5×10^{-4} bis $1 \times 10^{-2}\,\mu l$ pro Stunde. Der Kapillartaucher ist bis jetzt nur zu Atmungsmessungen einzelliger Organismen verwendet worden.

Eine letzte und sehr interessante Anwendung des Taucherprinzips stellte die *Taucherwaage* vor, die wir ebenfalls *E. Zeuthen* verdanken.[18] Die Waage besteht aus einem Taucher (Abb. 13), der mit dem Schwebemedium gefüllt ist und durch eine Luftblase schwebend erhalten wird. Die Luftkammer steht mit dem Schwebemedium durch eine Kapillare in Verbindung, die den Druckausgleich vermittelt und gleichzeitig so fein ist, daß Diffusionsverluste auf ein Minimum reduziert werden. Man mißt die Gleichgewichtsdrucke der leeren und mit dem Objekt beschickten Waage und berechnet aus der Druckdifferenz p_x das „reduzierte Gewicht" (RW_x) des Objekts, d. h. sein Gewicht minus dem Gewichte des verdrängten Schwebemediums.

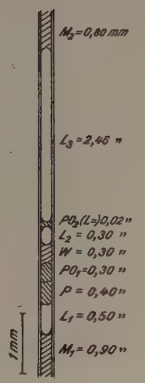


Abb. 12. Kapillartaucher.

Abb. 13. Taucherwaage.

$$RW_x = RW_{st} \frac{1 - \dfrac{B}{B - p_x}}{1 - \dfrac{B}{B - p_{st}}}.$$

B ist der Barometerdruck, p_x und p_{st} sind die Gleichgewichtsdruckdifferenzen für das unbekannte Objekt und ein bekanntes Gewicht, RW_{st} und RW_x die bekannten und unbekannten reduzierten Gewichte. p und B werden in cm Wasser (oder *Brodies*cher Tösung) ausgedrückt.

Die in Abb. 13 dargestellte Waage besteht aus einem sehr dünnwandigen Glaskölbchen, dem ein Kragen aus Polystyrol aufgeschmolzen ist, der als Waageschale dient und in den das Objekt unter Wasser einpipettiert wird. Der Wägefehler beträgt, je nach der Größe der Waage, $1—3 \times 10^{-2}\,\mu g\ RW$. Absolute Gewichtsbestimmungen sind möglich durch Wiederholung der Wägung in zwei Medien von verschiedenem spezifischem Gewicht.

Der größte Vorteil der Waage besteht darin, daß sie es erlaubt, empfindliche Objekte in ihrer natürlichen Umgebung (Wasser, Ringer usw.) ohne Beschädigung zu wägen. Das reduzierte Gewicht steht in den meisten Fällen in hinreichend einfacher Beziehung zu der Masse, so daß seine Bestimmung für quantitative Untersuchungen ausreicht.

Zusammenfassung.

Die Anwendung des Cartesianischen Tauchers als Mikrogerät zur Messung von Gasreaktionen wird kurz beschrieben und an Hand von Anwendungsbeispielen erläutert. Der Taucher erreicht in der „Standard"-Form eine Meßgenauigkeit von 10^{-3} μl, als Kapillartaucher eine Meßgenauigkeit von 10^{-5} μl. Seine Handhabung ist einfach und er eignet sich gut zu Reihenversuchen.

Literatur.

[1] *Anfinsen, C. B.* and *Claff, C. L.*, An extension of the cartesian diver micro respirometer technique. J. biol. Chemistra **167**, 27—33 (1947).

[2] *Boell, E. J.*, *Needham, J.* and *Rogers, V.*, Morphogenesis and metabolism: Studies with the cartesian diver ultramicromanometer. Proc. Roy. Soc. (London) **127**, 322—362 (1939).

[3] *Claff, C. L.*, "Braking"pipettes. Science **105**, 103, 104 (1947).

[4] *Feigl, F.*, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. Leipzig. 1938.

[5] *Holter, H.*, Technique of the cartesian diver. C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Sér. chim. **24**, 399—478 (1943).

[6] *Hüfner, G.*, Über die Diffusion von Gasen durch Wasser und durch Agargallerte. Wied. Ann. **60**, 134 (1897); Z. physik. Chem. **27**, 227—249 (1898).

[7] *Levy, M.*, A micro Kjeldahl estimation. C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Sér. chim. **21**, 101—110 (1936); Z. physiol. Chem. **240**, 33—42 (1936).

[8] *Linderstrøm-Lang, K.*, Principle of the cartesian diver applied to gasometric technique. Nature (London) **140**, 108 (1937).

[9] *Linderstrøm-Lang, K.* and *Glick, D.*, Micromethod for determination of choline esterase activity. C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Sér. chim. **22**, 300—306 (1938).

[10] *Linderstrøm-Lang, K.* and *Holter, H.*, Die Methoden der Fermentforschung, S. 1138. Verlag Bamann u. Myrbäck. (1941).

[11] *Linderstrøm-Lang, K.* and *Holter, H.*, Diffusion of gases through protective seals of oil or flotation medium in the cartesian diver micro respirometer. C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Sér. chim. **24**, 105—138 (1942).

[12] *Linderstrøm-Lang, K.*, Approximate solution of certain diffusion problems in liquid systems. C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Sér. chim. **24**, 249—279 (1942).

[13] *Linderstrøm-Lang, K.*, On the theory of the cartesian diver micro respirometer. C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Sér. chim. **24**, 334—398 (1943).

[14] *Ochoa, S.* and *Peters, R. A.*, Vitamin B_1 and cocarboxylase in animal tissues. Biochemic. J. **32**, 1501—1515 (1938).

[15] *Raschig, F.*, Schwefel- und Stickstoffstudien, S. 201. Berlin. 1924.

[16] *Westenbrink, H. G. K.*, Determination of cocarboxylase and aneurin. C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Sér. chim. **23**, 195—211 (1940).

[17] *Zeuthen, E.*, A Cartesian diver micro respirometer with a gas volume of 0,1 μl. C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Sér. chim. **24**, 480—517 (1943).

[18] *Zeuthen, E.*, A sensitive "Cartesian" diver balance. Nature (London) **159**, 440 (1947); C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Sér. chim. **26**, 243—266 (1948).

Aus dem Forschungslaboratorium für Organische Chemie der Technischen Hochschule, Mexico, D. F.

Mikro-Heißluft- und -Gasverdampfer.

Von

J. Erdos.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 6. März 1948.)

Für jene Fälle, wo Flüssigkeitsreste zu entfernen sind, um nachher unmittelbar andere Operationen ausführen zu können, haben wir folgende einfache Zusammenstellung im Gebrauch:

Das doppelt gebogene Kupferrohr (*R*) ist mit 6 Hähnen (*H*), einem Thermometerstutzen (*T*) und einem Durchflußhahn (*D*) versehen. Letzterer

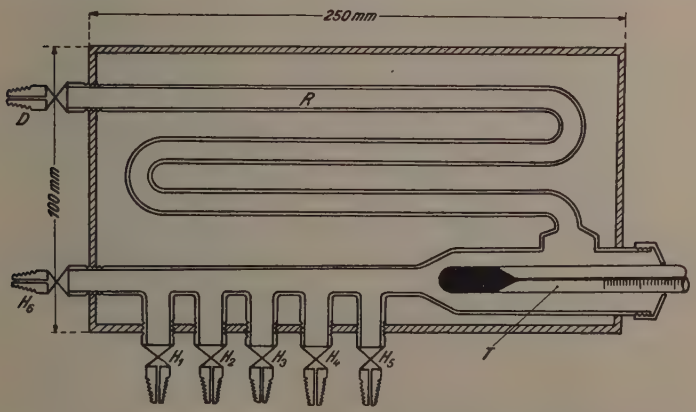


Abb. 1.

wird mit einem kleinen Luftkompressor oder Gasentwicklungsapparat verbunden und das ganze System (in einer Asbesthülle eingebettet) mittels elektrischen Stromes oder Brenner auf die gewünschte Temperatur angeheizt.

Die Hähne verbinden wir mit den Filtrierröhrchen (Abb. 3). Diese sind einfache Chlorcalciumröhrchen, mit einem Glasröhrchen verbunden,

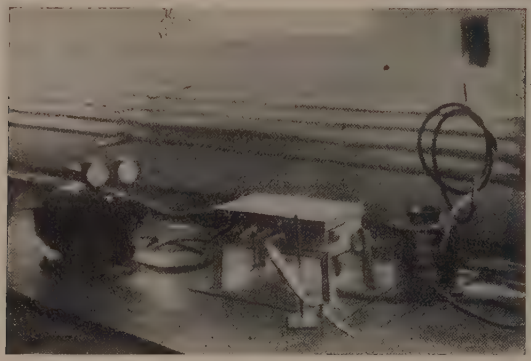


Abb. 2.

dessen Mündung abgeflacht ist. Sie sind zweckmäßig in einem kleinen Gestell verschiebbar befestigt. Der warme und getrocknete Luftstrom streicht über die Oberfläche der zu trocknenden Substanz, welche sich

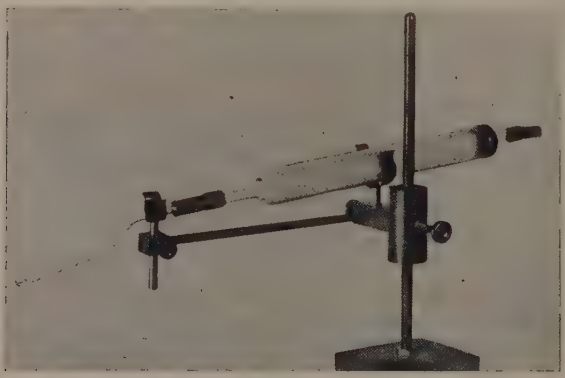


Abb. 3.

auf einem Uhrglas, einer Kristallisierschale ausgebreitet oder in einem Kölbchen usw. befindet. Für luftempfindliche Stoffe gebrauchen wir statt Luft ein geeignetes indifferentes Gas.

Den Apparat benützen wir u. a. bei den Serienbestimmungen der Alkaloide nach der Methode von *Schulek* und Mitarbeiter, organischer Säuren (*J. Erdos* und Mitarbeiter), bei der Synthese des Vitamin D_2 usw.

Laboratoriumsunfall.

Ein folgenschwerer Unfall nach einer Explosion in einem mikroanalytischen Laboratorium veranlaßt uns, Nachstehendes zur eindringlichen Warnung der Fachgenossen zu veröffentlichen:

Die von *F. Arndt* und *P. Nachtwey*[1] angegebene Methode zur Reinigung von *Pyridin* über dessen Perchlorat wurde auch in der 5. Auflage des Buches von *Pregl-Roth*, „Quantitative organische Mikroanalyse" (Springer-Verlag, Wien 1947) angeführt. Das besonders für die Bestimmung des aktiven Wasserstoffes nach *Zerewitinoff* als Lösungsmittel für die zu untersuchende Substanz sehr geeignete Pyridin muß zwecks Erzielung möglichster Blindwertfreiheit gegenüber dem *Grignard*schen Reagens von höchster Reinheit und weitestgehend wasserfrei sein. *Roth* empfiehlt, diese Reinigung nach der erwähnten Vorschrift durchzuführen und verweist hierbei nur auf die zitierte Literaturstelle. Das Wesentliche des Reinigungsverfahrens liegt in der Schwerlöslichkeit des Pyridinperchlorats im Gegensatz zu den entsprechenden Salzen der Pyridinhomologen, wodurch deren Abtrennung ermöglicht wird. Das ausgefällte Pyridinperchlorat wird abfiltriert, gewaschen und getrocknet und kann dann zur Darstellung der reinen Base nach zweierlei Arten zersetzt werden: entweder mit Hilfe von 50%iger Natronlauge oder durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas. Letzteres hat seinen Vorteil darin, daß nicht neuerlich Wasser zu dem Reaktionsgemisch kommt, also ein weitestgehend trockenes Pyridin gewonnen werden kann. Das im Pyridin gelöste, überschüssige Ammoniak wird nach Beendigung der Umsetzung durch Einblasen eines Luftstromes und Erwärmen auf etwa 60° entfernt, die genannten Autoren betonen jedoch ausdrücklich, daß eine vollständige Entfernung des Ammoniaks nicht nötig sei. Das in Freiheit gesetzte Pyridin wird sodann unter vermindertem Druck auf dem Wasserbad abdestilliert.

Dieses Verfahren wurde jüngst von einem sehr erfahrenen Chemiker, der diese selbe Reinigung schon oft vorgenommen hatte, durchgeführt. Die Darstellung des Salzes und die Umsetzung mit Ammoniak erfolgte ohne irgendwelche besondere Erscheinungen, und die Destillation des gereinigten Pyridins war bereits etwa zur Hälfte vollzogen, als ohne erkenn-

[1] Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 448 (1926).

bare Ursache eine außerordentlich heftige Explosion erfolgte. Der erwähnte Experimentator und ein weiterer im Laboratorium Anwesender standen zu diesem Zeitpunkt gerade vor der Apparatur und erlitten schwerste Verletzungen: Verlust eines Auges, schwere Verletzung des zweiten Auges, Verletzung der Schlagader an der linken Hand bei dem einen, schwere Beeinträchtigung des Augenlichtes bei dem zweiten Verunglückten! Wir halten es für geboten, darauf hinzuweisen, daß das Verhalten der Perchlorsäure und ihrer Salze beim Erwärmen noch nicht eindeutig geklärt ist. Solange eine eindeutige Aufklärung der Explosionsursache nicht gefunden ist, muß vor der Anwendung des Reinigungsverfahrens für Pyridin über dessen Perchlorat nachdrücklichst gewarnt werden. *M. K. Zacherl, Wien.*

Buchbesprechungen.

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe. IV. Band. Herausgegeben von *A. Butenandt, U. Westphal* und *L. Zechmeister*. Mit 47 Abb. i. Text, VIII, 499 S. Wien: Springer-Verlag. 1945. In Österreich: S 96,—. Im Ausland: sfr. 64,—.

Der nunmehr vorliegende vierte Band dieser zusammenfassenden Berichte, dessen Erscheinen in einer Zeit größten Mangels an übersichtlichen Darstellungen moderner wissenschaftlicher Literatur besonders zu begrüßen ist, bringt in gedrängter Kürze neuere Forschungsergebnisse aus folgenden Gebieten:

Rudolf Tschesche berichtet über die *Chemie der pflanzlichen Herzgifte, Krötengifte, Saponine und Alkaloide der Steroidgruppe*. Unter Berücksichtigung der bis 1943 erschienenen Arbeiten werden Einzelheiten der Konstitution kritisch erörtert und jene neu erworbenen Kenntnisse über einzelne Vertreter dieser Körperklasse zusammengefaßt, die seit der vorhergehenden Mitteilung des Verfassers über dieses Gebiet im Jahre 1936 veröffentlicht worden sind.

Zur Biochemie der Vitamin-B-Gruppe (Pantothensäure und Vitamin B_6) bieten *Theodor Wieland* und *Irmentraud Löw* eine Fortsetzung der im zweiten Band erschienenen Darstellung über die Flavine und das Vitamin B_2. Die Entdeckung der Pantothensäure durch *Williams* im Jahre 1931 hat in rascher Folge nicht nur zur Kenntnis ihrer biologischen Wirkung, sondern auch über die Ermittlung der Konstitution zur Synthese dieses Wirkstoffes geführt, wenn auch eine kristallisierte Darstellung bis jetzt nicht möglich war. Im Gegensatz hierzu ließ sich Vitamin B_6 bereits im Jahre 1938 in kristallisierter Form gewinnen. Schon ein Jahr später konnten *Kuhn* und Mitarbeiter die endgültige Formel dieses Pyridinabkömmlings mitteilen. Die Folge davon ist, daß seine Eigenschaften und sein Nachweis durch biologische und chemische Verfahren gut studiert sind und damit die Möglichkeit zur Erforschung seines physiologischen Verhaltens im Pflanzen- und Tierreich gegeben war.

Robert Purrmann bearbeitete das Gebiet der *Pterine*. Diese bis heute noch nicht genau begrenzte Klasse von Naturstoffen wurde bereits vor mehr als 50 Jahren Gegenstand der Forschung, aber erst in jüngster Zeit ist die Zugehörigkeit der Farbstoffe der Schmetterlinge als bislang wichtigste Vertreter dieser Klasse erkannt worden. Bisher sind drei solche in der Natur aufgefundene Pterine, Farbstoffe des Flügels der Kohlweißlinge und der Zitronenfalter, aufgeklärt worden. Zweifellos kommen ähnliche Verbindungen nicht nur als Farbstoffe anderer Schmetterlingsarten vor, sondern auch andere Insekten, z. B. Wespen, aber auch Fische enthalten Pterine. Ebenso deuten die an Urothion — einem Harnbestandteil — durchgeführten Untersuchungen auf die Pterinnatur dieser Substanz.

Das von *Gerhard Schramm* bearbeitete Kapitel über die *Biochemie der Virusarten* bringt in einer etwa 100 Seiten umfassenden Darstellung einen Überblick über das gesamte bisher bekannte Tatsachenmaterial auf dem Gebiet der Erforschung dieser Krankheitserreger. Der Verfasser legt be-

sonderen Wert darauf, darzutun, inwieweit der Chemiker diese Forschungsrichtung beeinflussen und fördern kann. Es liegt auf der Hand — da es sich ja um ein Teilgebiet der Eiweißchemie handelt —, daß vor allem auch physikochemische Methoden hierfür herangezogen werden. Anderseits führen die verschiedenen Eigenarten der Virusstoffe — Züchtbarkeit, Mutationsfähigkeit usw. — auch wieder an das Grenzgebiet belebter Substanz.

Bei weitem das umfangreichste Kapitel handelt über *biologische Oxydationen*. Es wurde von *Karl Bernhard* und *Harold Lincke* ausgearbeitet. Da es sich hierbei um lebenerhaltende, weil energiegewinnende Prozesse handelt, denen in irgendeiner Form jeder Nährstoff unterworfen ist, kommt den damit zusammenhängenden Erkenntnissen insbesondere zur Erforschung des intermediären Stoffwechsels überragende Bedeutung zu. Berücksichtigt man die Tatsache, daß gerade auf diesem Gebiet außer durch die bisherigen Methoden vor allem durch die Isotopentechnik eine Fülle beweiskräftiger Experimente neuen Einblick in das Geschehen der Natur ermöglicht haben, so erhellt ohneweiters, daß schon allein die Darstellung dieser Reaktionen nach chemischen Gesichtspunkten reiches Material bietet. Bedauerlicherweise haben die Zeitumstände eine Berücksichtigung neuester amerikanischer Literatur unmöglich gemacht: ein Übelstand, dessen baldigste Beseitigung nur im Interesse der Sache liegt.

In dem von *H. J. Trurnit* bearbeiteten Abschnitt über *monomolekulare Filme an Wassergrenzflächen und über Schichtfilme* erfährt ein Thema ausführliche Berücksichtigung, dessen Bedeutung sowohl in technologischer wie auch in physiologischer Hinsicht in stetem Steigen begriffen ist. Die besonderen Energieverhältnisse, die an der Oberfläche zweier sich berührender Phasen auftreten und eine mehr oder weniger ausgesprochene Orientierung der Moleküle zur Folge haben, bedingen Gesetzmäßigkeiten, die neue Aspekte für Katalyse, kolloide Systeme, Adsorption u. a. bieten, die aber auch zur Kenntnis der Permeabilitätsvorgänge und damit der Struktur der lebenden Substanz von größter Wichtigkeit sind.

In mühevoller Arbeit wurde von den genannten Autoren umfangreiche Literatur zu einheitlichen Darstellungen zusammengetragen. Man wird den Verfassern und Herausgebern dankbar sein, die damit eine Fülle von Material nicht nur zugänglich gemacht, sondern vor allem auch kritisch gesichtet haben. Die vorzügliche Ausstattung des Buches muß dem Verlag besonders in der heutigen Zeit besonders hoch angerechnet werden. Es ist zu hoffen, daß einer baldigen Fortsetzung dieser Fortschrittsberichte durch Beseitigung zeitbedingter Hindernisse die Wege geebnet werden. Damit wäre ein wesentlicher Beitrag dafür geschaffen, jenen Zustand wissenschaftlicher Isolierung zu beenden, der heute Forschung und Lehre so schwer belastet.

M. K. Zacherl-Wien.

Wilhelm Hurka: **Chemisches Praktikum für Mediziner.** Dritte Auflage. Unveränderter Abdruck der 1943 erschienenen zweiten Auflage. Mit 2 Abb., X, 93 S. Wien: Springer-Verlag. 1947. In Österreich: S 9,90. Im Ausland: sfr. 5,40.

Die Neuauflage des vorliegenden Büchleins begegnet einem vielfach empfundenen Mangel, der sich bei den chemischen Übungen der Mediziner in den letzten Jahren — nachdem die zweite Auflage rasch vergriffen war — recht störend bemerkbar gemacht hat. Es wird damit den Studenten ein Hilfsmittel in die Hand gelegt, das als Ergänzung der allgemein üblichen Erläuterungsvorlesungen zu den praktischen Übungen das Verständnis und die

Übersicht über die anorganische und organische Analytik — soweit sie hier Berücksichtigung findet — erleichtern soll. Der Verfasser hat sich hierbei an den Rahmen gehalten, wie er am Grazer medizinisch-chemischen Institut gegeben ist und wie er wohl auch den übrigen derartigen Instituten bis auf geringere Abweichungen entspricht. Dabei findet in diesem Buch bewußt das physiologisch-chemische Praktikum keine Berücksichtigung, sondern nur die qualitative anorganische Analyse der wichtigsten Kationen und Anionen, die qualitative Analyse einer Reihe typischer Vertreter der organischen Chemie einschließlich der qualitativen organischen Elementaranalyse und schließlich die Maßanalyse, deren Grundlagen und wichtigste Anwendungsmöglichkeiten auf dem Gebiet der Acidimetrie, Jodometrie und Manganometrie besprochen werden. Wir hätten allerdings gerne auch die Untersuchung fester anorganischer Proben erwähnt gefunden, soweit sie für die Konkrementanalyse von Bedeutung ist. Ebenso wäre ein fällungsanalytisches Beispiel, etwa die Chloridbestimmung nach *Volhard*, in theoretischer wie praktischer Hinsicht wertvoll gewesen.

Dem praktischen Teil vorangestellt sind allgemeine Vorbemerkungen physikalisch-chemischer Art über die elektrolytische Dissoziation, über Säuren, Basen und Salze, über Ampholyte, das Massenwirkungsgesetz, die Salzhydrolyse, Wasserstoffionenkonzentration und Pufferwirkung, sowie über Oxydation und Reduktion. Diese nach Angabe des Verfassers willkürliche Auswahl einiger Kapitel aus der physikalischen Chemie findet bei aller Berücksichtigung zeitbedingter Beschränkung nach unserer Ansicht eine allzu knappe Darstellung, die zum Teil auch die in solchem Fall besonders gebotene Klarheit manchmal vermissen läßt.

Für eine wohl zu erwartende weitere Auflage würden wir die Aufnahme der Elektronentheorie, der Elektro- und Kovalenzbindung und deren Berücksichtigung auch im praktischen Teil vorschlagen, um hierdurch der modernen Auffassung auch der einfachsten analytischen Vorgänge mehr Raum zu geben. Deren Kenntnis ist auch für den Arzt zum späteren Verständnis biologisch-chemischer Vorgänge unerläßlich, und man sollte ihm diese Hilfe daher auch im Rahmen eines solchen Praktikums immer wieder vor Augen stellen. Denn, wie der Verfasser selbst richtig bemerkt, kann es nicht Zweck dieser Übungen sein, den Mediziner zum Analytiker auszubilden; vielmehr soll damit vor allem die Grundlage zum Verständnis der Lebensvorgänge von der chemischen Seite her, gleichzeitig aber auch die Voraussetzung geboten werden für die Ausübung analytisch-chemischer Diagnostik. *M. K. Zacherl*-Wien.

Paul E. Wenger, Roger Duckert und *Yvonne Rusconi*: **Traité de Chimie analytique qualitative Minérale.** XII, 466 S. Genève: Georg & Cie, S. A. 1946.

Bei dem vorliegenden Buch handelt es sich um eine neue, völlig umgearbeitete Auflage des im Jahre 1933 von *Wenger* und *Gutzeit* im gleichen Verlag herausgegebenen Handbuches. Es gliedert sich in drei Teile, deren erster die theoretischen Grundlagen der analytischen Chemie und ihre Gesetzmäßigkeiten darstellt. Der wachsenden Bedeutung der physikalischen Chemie entsprechend beanspruchen diese Ausführungen verhältnismäßig beträchtlichen Umfang (70 Seiten). Ausgehend von der Elektronentheorie der Säuren und Basen werden die grundsätzlichen Reaktionen dieser Verbindungen und ihrer Salze in anschaulicher Weise dargelegt, daraus die Ionentheorie entwickelt und auf dieser Grundlage die elektrolytische Dissoziation, Löslichkeitsprodukt, Gleichgewichtsreaktionen und Hydrolyse als Erscheinungsformen des Massenwirkungsgesetzes aufgebaut. Daran schließt sich die Dar-

stellung des Neutralisationsvorganges und im Zusammenhang damit die Erklärung der Wirkungsweise der Indikatoren. Ein weiteres Kapitel handelt von den Komplexionen, deren in den letzten zwei Dezennien stetig zunehmende Bedeutung besonders für den Analytiker bekannt ist. Schließlich werden Oxydation, Reduktion, Katalyse und Adsorption besprochen. Es liegt in der Natur der Sache, daß dieses umfangreiche Thema im Rahmen dieses Buches nur eine Darstellung in Form einer Übersicht erfahren kann, Aber die Klarheit und Anschaulichkeit des Gebotenen — jeweils durch praktische Beispiele erläutert — verleihen den Ausführungen der Verfasser höchst instruktiven Wert und charakterisieren damit die Analytik als eine logischen Gesetzmäßigkeiten unterworfene Disziplin.

Im zweiten Hauptteil des Buches werden die einzelnen Reaktionen der Elemente und Atomgruppen — natürlich getrennt nach Kationen und Anionen — beschrieben. Die dabei entstehenden Verbindungen werden ausführlich geschildert. Die Einteilung in Gruppen richtet sich nach der klassischen Systematik. Physikalische Konstanten der Elemente und ihrer wichtigsten Verbindungen werden ebenso zur Charakterisierung herangezogen wie chemische Umsetzungen, wobei besonderes Gewicht auf die unterschiedliche Löslichkeit der Reaktionsprodukte gelegt wird. Die im Laufe der letzten Jahre immer mehr bearbeiteten organischen Nachweisreagenzien erfahren eine ihrer großen Bedeutung entsprechende Bewertung. Überhaupt wird eine möglichst große Vielzahl von Nachweisverfahren herangezogen, um die sicherste Unterscheidung des Untersuchungsmaterials zu gewährleisten. Daß dabei sowohl mikrochemische wie Halbmikrotechnik besondere Möglichkeiten bieten, ist jedem geschulten Analytiker, der mit der hohen Empfindlichkeit solcher Reaktionen vertraut ist, eine Selbstverständlichkeit. Besonders Tüpfel- und Tröpfchenreaktionen werden immer wieder herangezogen.

Der dritte Teil des Buches ist der praktischen Anwendung auf die qualitative Mineralanalyse gewidmet. Eine ausführliche Systematik schildert zunächst die verschiedenen Operationen des Analytikers bei der Ausführung chemischer Reaktionen auf nassem Wege, in der Flamme, vor dem Lötrohr sowie bei Anwendung von kleinen Mengen bis zu den Objektträgerversuchen. Sodann wird ein Analysengang gebracht, der sich durch besondere Übersichtlichkeit auszeichnet.

Von besonderem Interesse ist die neue Methode der Kationentrennung mit Hilfe von Kaliumäthylxanthogenat. Abweichend von dem klassischen Verfahren der Fällung als Sulfide wird nach Abtrennung der unlöslichen Chloride und Sulfate die dritte Gruppe als Xanthogenate gefällt, wobei Hg, Cu, Bi, As, Sb, Sn, Au, Rh, Pd, (Os), Pt, Se, Te, Mo, Re, Co und Ni zur Abscheidung kommen. Die im Filtrat verbleibenden Metalle werden nach der Löslichkeit bzw. Unlöslichkeit ihrer Hydroxyde mit Kalilauge getrennt. Von Vorteil ist hierbei die Tatsache, daß es in der Regel der Fälle nicht notwendig ist, Phosphat und Oxalat vor dem Kationennachweis zu entfernen, was gerade in der Mineralanalyse von nicht zu unterschätzender Bedeutung ist.

Man wird das Erscheinen dieses Buches wärmstens begrüßen und daraus manchen Nutzen ziehen. *M. K. Zacherl*-Wien.

Karl v. Frisch: **Medizinstudium und Biologieunterricht.** Mit 4 Abb., 19 S. Graz: Jos. A. Kienreich. 1947.

Die Übernahme der Lehrkanzel an der Grazer Universität gab dem weit über die Grenzen seines Faches bekannten Forscher *Karl v. Frisch* Gelegenheit, in seiner Antrittsvorlesung zum Biologiestudium der Mediziner Stellung zu

nehmen. Er belegt darin seine eindringliche Mahnung an alle hierfür Verantwortlichen, die grundlegende Bedeutung dieses Teilgebietes der Naturwissenschaften zu würdigen, durch die Anführung nur weniger, aber beweiskräftiger Argumente so nachhaltig und schlagend, daß man seiner ausgezeichneten Rede nur wärmstens beizupflichten vermag. Die Beispiele innigster Beziehung zwischen der Kenntnis allgemein-biologischer Forschungsergebnisse aus dem Tierreich und dem Verständnis human-medizinischer Probleme sind so überzeugend, daß dadurch das gewiß verständliche Bestreben, den Lernstoff heranwachsender Ärzte einer vernünftigen Begrenzung zu unterwerfen — wie wir hoffen — in richtige und zweckdienliche Bahnen gelenkt wird. Zudem versteht es der Verfasser, dessen persönliche Erfolge auf dem Gebiet der Bienenkunde zu faszinierenden Erkenntnissen geführt haben, seine Ausführungen in ungemein anregender Form darzustellen.

Dem rührigen Verlag gebührt zweifellos Dank für seine Bemühungen, durch die Herausgabe dieser Schrift der Klärung einer wichtigen Frage beste Dienste zu leisten.

M. K. Zacherl-Wien.

F. Machatschki: **Grundlagen der allgemeinen Mineralogie und Kristallchemie.** Mit 151 Abb., VII, 209 S. Wien: Springer-Verlag. 1946. Im Inland S 24,—, im Ausland sfr. 12,—.

Das Büchlein ist vor allem den aus dem Soldatendienst zurückgekehrten Studierenden gewidmet und soll eine Reihe von Grundtatsachen aus dem Bereiche der allgemeinen Mineralogie unter besonderer Berücksichtigung der verschiedenen Zweige der Kristallkunde vermitteln. Es soll nach Absicht des Verfassers unter Verzicht auf weitläufige Erläuterungen und Ableitungen einen ersten Einblick geben, um so den Boden für ein tieferes Eindringen an Hand von Vorlesungen und ausführlicher Fachliteratur vorzubereiten.

Diesen Zweck erreicht das Büchlein durch seine klare, übersichtliche Darstellung und weise Beschränkung voll und ganz.

Der Stoff ist in vier Abschnitte gegliedert: 1. Kristallographie, die Lehre von der Gestalt der Kristalle; 2. Kristallphysik, die Lehre vom physikalischen Verhalten der Kristalle; 3. Kristallstrukturlehre und Kristallchemie, die Lehre vom Aufbau der Kristalle in seiner Abhängigkeit von der stofflichen Zusammensetzung; 4. Das Werden und Vergehen der Kristalle, ihre Entstehung und Zerstörung.

In den Lehrbüchern der Mikrochemie wird die Wichtigkeit der Erfassung kristalloptischer und kristallographischer Eigenschaften zur Charakterisierung von Substanzen allgemein anerkannt. Die ungeheure Mannigfaltigkeit, sowie die gleichartige Ansprechbarkeit ganzer Gruppen organischer Stoffe auf ein bestimmtes chemisches Reagens hat die Notwendigkeit ergeben, physikalische Untersuchungsverfahren zur Erfassung kennzeichnender Eigenschaften verschiedener Stoffe für die qualitative Mikroanalyse dienstbar zu machen. Unter diesen kommt neben den Mikromethoden zur Bestimmung der Schmelzpunkte, der eutektischen Temperaturen, der Lichtbrechung, der Schmelzen usw. den kristalloptischen Methoden eine besondere Bedeutung zu. Wenn auch für diesen Zweck nur eine beschränkte Auswahl kristallbestimmender Verfahren in Betracht kommt, so ist dabei doch die Beherrschung der allgemeinen Grundlagen der Kristallkunde unerläßlich. Zur Vermittlung derselben kann das Studium des Buches von *Machatschki* wärmstens empfohlen werden.

A. Kofler-Innsbruck.

W. Kuhn: **Physikalische Chemie.** 3., verbesserte Aufl. Mit 29 Abb. i. Text, XI, 374 S. Basel: Wepf & Co. 1947. Geb. sfr. 15.—.

Die Absicht des Verfassers, „eine verständliche und trotzdem nicht allzu oberflächliche Einführung in die Physikalische Chemie zu geben", wird auch in der 3. Auflage dieses ausgezeichneten Buches zur Befriedigung aller gewahrt, die sich dieses Fach nicht als Hauptgebiet gewählt haben, die aber zu Verständnis und Bearbeitung naturwissenschaftlicher Teilgebiete auf die physikochemische Untermauerung ihres Wissens nicht verzichten können. Zu diesen zählen auch die Mikrochemiker. Es ist für das Verständnis des Buches von ausschlaggebender Bedeutung, daß die Ableitung der besprochenen Gesetzmäßigkeiten vor allem auf thermodynamischer Grundlage erfolgt, wodurch deren sinngemäßer Zusammenhang bedeutend an Klarheit gewinnt. Diesem selben Ziel dient aber auch die sprachlich klare und ausführliche Ausdrucksweise des Verfassers in hervorragender Weise.

Die mikroanalytische Arbeitsweise war seit je darauf angewiesen, ihre Methoden in engster Anlehnung an physikochemische Erkenntnisse auszubilden. Es wird sich zeigen, daß diese Abhängigkeit — die übrigens in so mancher Hinsicht eine gegenseitige ist — sich noch weiterhin vermehren und ausbreiten wird. In diese Richtung deuten an neueren Ergebnissen z. B. die ausgezeichneten Erfolge mit Papierchromatogrammen. Somit ist aber auch eine Darlegung der nötigen theoretischen Grundlagen nach modernen Gesichtspunkten für den Mikrochemiker nicht nur höchst erwünscht, sondern auch unmittelbar zweckdienlich. *M. K. Zacherl*-Wien.

Mitteilungen aus mikrochemischen Gesellschaften.

Society of Public Analysts and other Analytical Chemists.

MICROCHEMISTRY GROUP.

A joint meeting of the Microchemistry Group and the Physical Methods Group was held in the University Chemical Laboratories at Cambridge on Friday, September 26th, 1947.

The Colloid Science Department and the Radiochemistry Laboratory were visited in the afternoon.

After tea the following papers dealing with Microphysical methods of analysis were read and discussed in the Chemistry Lecture Theatre, Pembroke Street.

Micro-methods for molecular weight determination

by *Cecil L. Wilson.*

Numerous methods for the micro-determination of molecular weight have been proposed, and a critical examination of these is in progress. The methods can be broadly groupes as (A) Solution (1) ebullioscopic (2), cryoscopic, (3) vapour pressure or isothermal distillation, and (B) vapour density methods. Examples of all these classes were illustrated by lantern slides and by a display of representative apparatus.

Turbidimetric methods used in agricultural analysis

by *J. Tinsley.*

Turbidimetric methods of analysis in agricultural chemistry are mostly used for tests on extracts of soils and plant tissues for studies on soil fertility and plant nutrition. Sulphate, chloride, calcium and potassium are commonly estimated in this way, especially potassium. A cobaltinitrite reagent containing 50 volumes percent of methyl alcohol, 30 volumes of propylene glycol, 10 volumes of glycerol and 10 volumes of an aqueous sodium cobaltinitrite solution (20% + 20% $NaNO_2$) has proved very useful provided crystal nuclei are excluded, and the temperature is controlled preferably at 15° C.

Microchemical applications of potentiometric methods

by *J. T. Stock.*

Potentiometric methods, in common with those based on other electrochemical phenomena, are suitable for small-scale work, since the difficulty of observing the colour-change of a chemical indicator does not arise. Various forms of apparatus suitable for the examination of samples down to the

size of one drop were described and sources of error surveyed. Titrimeter and micro-burette design were also briefly discussed.

Micro-analysis using X-ray diffraction technique

by *H. P. Rooksby.*

The use of X-ray diffraction methods for the analysis of minute quantities of material was described. Besides the conventional form of powder camera, reference was made to a special type of semi-cylindrical camera in which the powder is smeared on a thin paper membrane. The specimen X-rayed may weigh only one hundredth of a milligramme.

Examples included the identification of thin films on glasses and metals, the analysis of oxidised metal surfaces in glass to metal seals by "reflection" technique, and the determination of the ratio of barium to strontium oxide in the few hundredths of a milligramme of coating on a cathode-ray tube cathode. *R. Belcher*-Aberdeen, Hon. Secr.

Society of Public Analysts and other Analytical Chemists.

MICROCHEMISTRY GROUP.

The Fourth Annual General Meeting of the above Group was held at Imperial College, *S. Kensington*, London, on Friday, Jan. 30th, 1948.

The following new members of Committee were elected, Messrs. *A. F. Colson*, *D. F. Phillips* and *G. Ingram*. The Committee and office bearers for 1948 are:

Chairman: Mr. *Norman Strafford.*

Vice-Chairman: Dr. *Janet W. Matthews.*

Hon. Secretary: Mr. *Ronald Belcher.*

Committee: Prof. *H. V. A. Briscoe,*
Dr. *A. F. Colson,*
Mr. *G. Ingram,*
Mr. *D. F. Phillips,*
Mr. *J. T. Stock,*
Mr. *E. J. Vaughan.*

After an interval for tea the following papers were read by *J. T. Stock* and *M. A. Fill.*

The Microchemical Aspects of Electrolytic Conductivity

by *J. T. Stock.*

The conductivity of water is markedly affected by traces of dissolved electrolytes, so that the latter may be determined by conductivity measurements. Various cells for the examination of micro-samples have been designed and satisfactory results are obtainable if the ancilliary apparatus and conditions are suitable. Since the end point in conductometric titration is located graphically, useful results are obtainable when the titration curve is distorted by effects such as hydrolysis, solubility of precipitate, etc. The technique is thus applicable at the low concentrations sometimes encountered in microchemical work. Various special techniques such as differential titration, selective precipitation, application of high-frequency oscillators, etc., have been developed, and may prove valuable on the microchemical scale.

A Micro Blowpipe for the Manipulation of Capillaries

by *J. T. Stock* and *M. A. Fill.*

The blowpipe, which gives a small, hot flame, may be constructed in various forms for use on the bench or in the hand. Principles of construction are, however, similar throughout. In its simplest form, the device consists of a steel washer, on the opposite faces of which are soldered discs of copper foil. The burner orifice and air jet are formed simultaneously by puncturing both discs with a fine sewing needle. Tubes attached to the rear disc permit the entry of air and gas. Compressed air is supplied by a mercury-piston pump operated from the water supply.

A Diaphragm Pump for Air and Other Gases

by *J. T. Stock* and *M. A. Fill.*

The pump is actuated by an electric bell movement, the pump mechanism being held by the screw which normally retains the gong. As the hammer vibrates, it repeatedly depresses a thin rubber diaphragm stretched across the mouth of a thistle funnel. The stem of the latter is bent and is attached to a chamber containing a pair of disc valves, so that air is drawn in at the lower and forced out at the upper end of the chamber. Though simple, the pump is useful for circulating gases, providing an air stream for stirring in micro-titrations, etc.

A Melting Point Indicating Device

by *J. T. Stock* and *M. A. Fill.*

Owing to the necessity for constant observation, the accurate determination of melting points is tedious. By employing a fine glass rod pressing lightly upon the sample at the bottom of the melting-point tube, sintering incipient to melting is indicated by a slight sinking of the rod. The latter carries at its upper end a light platinum bridge which makes contact with a pair of mercury cups when the rod sinks. The circuit thus completed sounds a buzzer or other audible warning, so that the actual melting may be observed visually. Tiny beads of coloured glass fused to the lower ends of the melting-point tube and the rod considerably facilitate the visual observation.

A Transmitting Manometer for Micro Oxygen Uptake Experiments

by *J. T. Stock* and *M. A. Fill.*

On the micro scale, the capacity of a manometer compared with that of the remainder of the system is not negligible. It is therefore desirable to thermostat the entire apparatus, such as by operating in a constant-temperature oven. To follow pressure-changes, an electrical method is used. The mercury manometer is of usual appearance, but has fine platinum filaments stretched centrally in either limb. Together with a pair of external resistances, the filaments form a Wheatstone network, the state of balance of which is continuously indicated by a galvanometer outside the oven. Alterations in pressure alter the effective lengths, and hence resistances, of the filaments in the circuit, so that the galvanometer reading changes accordingly.

An exhibition of new microchemical apparatus designed by the above authors was also held.

R. Belcher-Aberdeen, Hon. Secr.

Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie.

Mit der Vernichtung der staatlichen Selbständigkeit Österreichs im Jahre 1938 hatte auch die Existenz der damaligen Österreichischen mikrochemischen Gesellschaft ein Ende gefunden. Nach den nötigen Vorarbeiten wurden — nach nunmehr 10 Jahren — die österreichischen Mikrochemiker durch einen Proponentenausschuß für den 2. April 1948 nach Graz eingeladen, wo eine außerordentliche Hauptversammlung die Wiedererrichtung dieser Gesellschaft beschloß. Diese Versammlung fand um 17 Uhr im Hörsaal des Institutes für biochemische Technologie der Technischen Hochschule Graz statt. Im Namen des Proponentenausschusses legte Herr Dr. *H. Malissa* die Tagesordnung vor, in deren Rahmen zunächst Herr Professor Dr. *Hans Lieb* über die Notwendigkeit der Wiedererrichtung der Gesellschaft für Mikrochemie sprach. Er gab einen historischen Rückblick über die Entwicklung der Mikrochemie bis zur Gründung der Österreichischen mikrochemischen Gesellschaft am 27. April 1936, die damals ihren Sitz in Wien hatte. Schon zu dieser Zeit war auch die Einreihung in die bereits bestehenden Landesvereinigungen für Mikrochemie in England, Amerika, Holland und der Tschechoslowakei, sowie in die sich in Gründung befindende internationale Gesellschaft vorgesehen. Das Jahr 1938 und der Krieg brachten in dieser Entwicklung einen schweren Rückschritt und erst nach Beendigung des Krieges war es Grazer Mikrochemikern möglich, die österreichische Gesellschaft für Mikrochemie wieder ins Leben zu rufen.

Die Frage, warum der Sitz der Gesellschaft nunmehr in Graz sein soll, ist, wie *Lieb* ausführte, historisch begründet. Durch die Arbeiten der Grazer Mikrochemiker *Pregl*, *Emich* und *Molisch* erfuhr die chemische Forschung einen wesentlichen Impuls und schon zu Ende des ersten Weltkrieges kamen Fachkollegen aus der ganzen Welt nach Graz, um an den beiden Hochschulen die mikrochemischen Methoden kennenzulernen.

Es gilt nun vor allem, den durch die äußeren Ereignisse der letzten Jahre bedingten Verlust wieder wettzumachen, zu welchem Zweck sich die Gesellschaft das Ziel setzt, die Bestrebungen mikrochemischer Forschung auf jede mögliche Weise zu fördern. Dazu sollen dienen:

1. Versammlungen der Gesellschaft zur Abhaltung von wissenschaftlichen Verhandlungen, Vorträgen und Demonstrationen;

2. Abhaltung von mikrochemischen Kursen;

3. Schaffung einer Zentralstelle für mikrochemische Literatur;

4. Vorbereitung und Errichtung einer ständigen Ausstellung für mikrochemisches Apparatewesen;

5. Beratung von Institutionen, Industrieunternehmen usw. über die Einführung mikrochemischer Verfahren und Behelfe.

Zum zweiten Punkt der Tagesordnung legte der Proponentenausschuß eine Liste für die Wahl des Vorstandes der Gesellschaft vor, welche einstimmig angenommen wurde. Als Vorstandsmitglieder wurden gewählt:

Präsident: *Professor Dr. Hans Lieb*, Universität Graz.

1. Vizepräsident: *Professor Dr. Ing. Georg Gorbach*, Technische Hochschule Graz.

2. Vizepräsident: *Professor Dr. Michael Karl Zacherl*, Tierärztliche Hochschule Wien.

Sekretär: *Dr. Hans Malissa*, Technische Hochschule Graz.

Kassenwart: *Dr. Roland Kunze*, Technische Hochschule Graz.

Beisitzer: *Professor Dr. Schwarz v. Bergkampf*, Montanistische Hochschule Leoben, *Professor Dr. O. Kratky*, Universität Graz, *Professor Dr. R. Fischer*, Universität Graz, *Dr. Ing. C. Swoboda*, Gebr. Böhler A.-G., Kapfenberg, und *Dr. Pirch*, Universität Graz.

Zahlreiche Persönlichkeiten der österreichischen Hochschulen haben ihren Beitritt angemeldet.

Anfragen und Zuschriften mögen an die Adresse der Österreichischen Gesellschaft für Mikrochemie, Graz, Schlögelgasse 9, gerichtet werden.

Das offizielle Publikationsorgan der Gesellschaft ist die Zeitschrift „*Mikrochemie vereinigt mit Microchimica Acta*", worin auch fortlaufend Mitteilungen der Gesellschaft veröffentlicht werden. Der Verlag gewährt Mitgliedern der Gesellschaft beim Bezug dieser Zeitschrift einen Rabatt von 10%.

Bei dem vom 27. September bis 2. Oktober 1948 an dem Institut für biochemische Technologie der Technischen Hochschule Graz unter der Leitung von Prof. Dr. Ing. *G. Gorbach* stattfindenden Ausbildungskurs für Mikromethoden wird für Mitglieder der Österreichischen Gesellschaft für Mikrochemie der Kursbeitrag von S 150,— auf S 100,— ermäßigt.

Dr. *H. Malissa*, Graz.
Sekretär.

Herausgeber und Eigentümer: Springer-Verlag in Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. *Michael Karl Zacherl*, Wien XIX, Chimanistraße 21. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52. — 101/48/4/525.